



Crecimiento y caracterización de micro y nanoestructuras de óxidos de hierro y estaño / Growth and characterization of iron and tin oxides micro and nanostructures

Diana Jerez Delgado

(dianajerezdelgado@hotmail.com)

Trabajo de Investigación del *Máster de Física Aplicada*

Dirigido por Carlos Díaz-Guerra Viejo (cdiazgue@fis.ucm.es)

Departamento de Física de Materiales

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Septiembre 2012

Resumen

En este trabajo se han obtenido nanoestructuras monocristalinas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) y SnO_2 por oxidación térmica del correspondiente elemento metálico, analizándose sus propiedades estructurales, composicionales y luminiscentes mediante un conjunto de técnicas de caracterización que incluye microscopía electrónica de barrido y transmisión, microanálisis de rayos X, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y fotoluminiscencia. Además, se ha investigado la posibilidad de dopar las nanoestructuras de hematite con Sn y las de SnO_2 con hierro. Se demuestra, mediante magnetometría SQUID, el dopado efectivo de nanohilos de SnO_2 con Fe. Así mismo, se demuestra la posibilidad de obtener heteroestructuras $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, investigándose su mecanismo de crecimiento y algunas de sus propiedades físicas.

Abstract

In this work, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite) and SnO_2 nanostructures have been grown by thermal oxidation of the corresponding metallic element. Their structural, compositional and luminescence properties have been assessed by a set of complementary characterization techniques including scanning and transmission electron microscopy, energy dispersive x-ray microanalysis, x-ray diffraction, Raman spectroscopy and photoluminescence. Doping of hematite nanostructures with Sn as well as doping of SnO_2 nanostructures with iron has been also studied. SQUID measurements reveal effective iron incorporation into SnO_2 nanowires. The growth and of $\text{SnO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterostructures has been also accomplished, and some of their physical properties investigated.

Palabras clave

Hematite, SnO_2 , nanoestructuras dopadas, difusión superficial, crecimiento vapor-sólido, espectroscopia Raman, fotoluminiscencia.

Keywords

Hematite, SnO_2 , doped nanostructures, surface diffusion, vapor-solid growth, Raman spectroscopy, photoluminescence.

Índice

1. Introducción	1
2. Objetivos	4
3. Método experimental	4
4. Crecimiento y caracterización de nanoestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	7
5. Estudio de la incorporación de Sn en micro y nanoestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	15
6. Crecimiento y caracterización de nanoestructuras de SnO_2	25
7. Dopado con Fe de micro y nanoestructuras de SnO_2	29
8. Conclusiones	38
9. Referencias	

1. Introducción

La síntesis de materiales de dimensiones nanométricas y la caracterización de sus propiedades físicas ha generado un creciente interés en los últimos años, tanto desde un punto de vista fundamental como debido a sus posibles aplicaciones. Dentro de la nanociencia, esta línea de investigación se dedica a estudiar fenómenos y materiales cuyas propiedades son frecuentemente distintas a las observadas a escalas superiores y en materiales masivos. La caracterización y fabricación de nanoestructuras alargadas (nanohilos, nanovarillas...) y nanocristales es, además, imprescindible para el avance de la nanotecnología. Estos materiales están alcanzando una gran importancia debido a su posible integración en dispositivos electrónicos, catálisis, sensores, etc. De hecho, los materiales nanoestructurados constituyen las unidades básicas a partir de los cuales desarrollar arquitecturas más complejas que finalmente se integren en distintos tipos de dispositivos electrónicos, opto-electrónicos y magnéticos (aproximación ascendente o “*bottom-up*”).

En este trabajo se han crecido micro y nanoestructuras de óxidos de hierro y estaño a partir de la oxidación térmica de diferentes mezclas de Fe y Sn puro. El óxido de hierro más estable termodinámicamente es el hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Se trata de un semiconductor tipo *n* de intervalo de energías prohibidas (*gap*) intermedio (~ 2.1 eV a 300 K [1-3]) e indirecto. Presenta aplicaciones en fotocatalisis [4], sensores de gases [5], dispositivos de efecto campo [6,7] y dispositivos de grabación magnética [8]. Debido a la anchura de su *gap*, su alta resistencia a la corrosión y su bajo coste, es un buen candidato como material de conversión de energía solar [9]. Además, es un material de muy baja toxicidad y con aplicaciones en biomedicina [10].

Por su parte, el óxido de estaño más estable es el SnO_2 . Es un semiconductor tipo *n* que presenta un *gap* ancho (~ 3.6 eV a 300 K [11]) y directo. El uso más extendido de este óxido es como sensor de gases, como por ejemplo CO, CO_2 y NO_x [12,13]. El SnO_2 es también utilizado como semiconductor transparente. De hecho, este material pertenece a la familia de los llamados TCO (Transparent Conducting Oxides). Dichos materiales poseen una elevada conductividad eléctrica y una alta transparencia óptica en el rango visible del espectro electromagnético, por lo que se utilizan en dispositivos que requieran la presencia de contactos eléctricos que no obstaculicen el paso de luz visible, como por ejemplo en

transistores de efecto campo transparentes [14,15]. Por otro lado, también tienen aplicaciones en catálisis [16].

Además de estudiar los dos óxidos anteriores, buena parte de este trabajo está centrado en investigar la posible incorporación de Sn en nano y microestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la incorporación de Fe en SnO_2 . Para ello, se realizaron tratamientos térmicos en muestras formadas por mezclas en distintas proporciones de polvo de Fe puro, polvo de Sn puro y polvo de SnO_2 , tal y como se detallará en el apartado de método experimental.

La incorporación del Sn en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hace que el coeficiente de absorción óptica de este semiconductor aumente, incrementando, por tanto, su fotoactividad. Este hecho provoca un mayor rendimiento en las aplicaciones en las que actúa como fotocatalizador y un aumento en su actividad como fotoelectrodo en la técnica denominada “*Photoelectrochemical Water Splitting*” que es un método que sirve para transformar energía solar en energía química, almacenada en forma de hidrógeno, sin contaminar el medioambiente [17,18]. El término “*Water Splitting*” se utiliza para designar el proceso de electrolisis del agua, reacción química que consiste en la descomposición del agua en oxígeno e hidrógeno mediante el uso de energía eléctrica. Esta energía se puede generar en una célula fotoelectroquímica formada por un semiconductor que absorbe energía solar y actúa como electrodo en el proceso de electrolisis del agua.

El interés de incorporar Fe en SnO_2 reside en que una pequeña cantidad de Fe provoca un aumento en la conductividad eléctrica de este óxido. Así pues, aumenta su capacidad catalizadora y su sensibilidad como sensor de gases [19]. Además, con la incorporación de Fe, el semiconductor puede presentar ferromagnetismo a temperatura ambiente. Este hecho hace que pueda tener aplicaciones en el campo de la espintrónica [19].

El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta estructura cristalina romboédrica de tipo corindón, cuyo grupo de simetría es el $D_{3d}^6(R\bar{3}c)$. Tal estructura se puede describir como una estructura hexagonal compacta de iones oxígeno, con 2/3 de los intersticios llenos con los cationes hierro. Es decir, seis átomos de oxígeno están

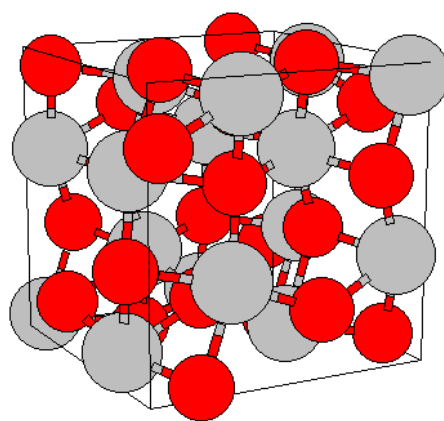


Figura 1. Estructura cristalina del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

dispuestos de tal manera que cada uno forma un vértice de un octaedro que se mantiene unido por un átomo de hierro en el centro. La Figura 1 muestra la estructura cristalina del α - Fe_2O_3 , en la cual las esferas rojas corresponden a los átomos de O y las grises a los átomos de Fe.

La temperatura de fusión de este material es $1350\text{ }^\circ\text{C}$ (1623 K). Además, presenta una transición magnética a la denominada temperatura de Morin (T_M), la cual es 263 K para el material masivo. Por debajo de esta temperatura, existen dos subredes magnéticas asociadas a los iones Fe^{3+} orientadas a lo largo del eje c (111) antiparalelamente, por lo que el material tiene un comportamiento antiferromagnético. Por encima de T_M , el material presenta ferromagnetismo débil de tipo “*canting*”, ya que los espines de las dos subredes se desalinean ligeramente. La temperatura de Néel (T_N) del hematite, temperatura a la cual se produce la transición común del estado ferromagnético a antiferromagnético, es 956 K en material masivo [20].

El SnO_2 cristaliza en estructura tetragonal rutilo cuyo grupo espacial es el $D_{4h}^{14}\left(\frac{P4_2}{mmm}\right)$. Los átomos de oxígeno ocupan el centro de un octaedro casi regular constituido por los átomos de estaño. Por lo tanto, cada átomo de oxígeno se halla rodeado por tres átomos de estaño dispuestos aproximadamente en forma de triángulo equilátero, como se aprecia en la Figura 2. Las esferas rojas corresponden a los átomos de O, mientras que las esferas verdes a los átomos de Sn. El punto de fusión de SnO_2 es $1650\text{ }^\circ\text{C}$.

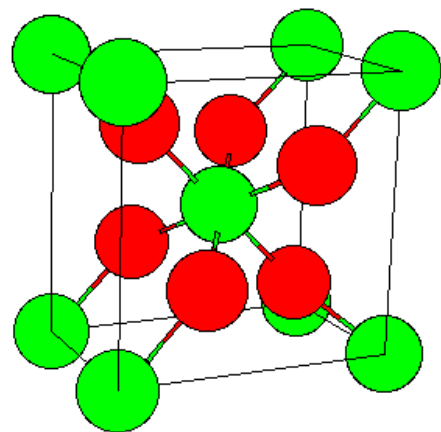


Figura 2. Estructura cristalina de SnO_2 .

No existen apenas trabajos sobre estructuras de hematite dopadas con Sn. Y. Ling y otros [17] han sintetizado estas estructuras mediante métodos hidrotérmicos en los cuales el material de partida consiste en una película de SnO_2 y sobre ésta otra película de hidróxidos de Fe. El tratamiento térmico provoca el crecimiento de los nanohilos y la difusión del Sn a estos últimos. Otro método de síntesis de este material es la precipitación en medio básico partiendo de sales de Fe y Sn mezcladas en una disolución acuosa [21].

En cuanto al crecimiento de estructuras de SnO_2 , uno de los métodos utilizados es la evaporación térmica a partir de SnO_2 , llevada a cabo a temperaturas que se encuentran

cerca del punto de fusión del material. Aunque la mayor parte de los estudios están centrados en el crecimiento de nanohilos, también se forman otras morfologías como nanotubos y nanovarillas. Las nanoestructuras crecen mediante un mecanismo vapor-sólido [22]. En lo que se refiere a la incorporación de Fe a este óxido, se han sintetizado nanoestructuras de $\text{SnO}_2\text{:Fe}$ únicamente mediante sol-gel [19].

2. Objetivos

Los objetivos generales de este trabajo de investigación son:

- a) Sintetizar y estudiar las propiedades físicas de micro y nanoestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SnO_2 puros mediante diferentes técnicas de caracterización.
- b) Estudiar la viabilidad del crecimiento de micro y nanoestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopadas con Sn controlando las condiciones de síntesis (flujo de gas, temperatura y tiempo).
- c) Efectuar un estudio análogo al anterior para micro y nanoestructuras de SnO_2 dopadas con Fe.
- d) Investigar las propiedades estructurales (estructura cristalina, segundas fases y direcciones de crecimiento) y luminiscentes de las muestras dopadas.

3. Método experimental

3.1. Crecimiento de muestras

El crecimiento de las micro y nanoestructuras se llevó a cabo en un horno tubular horizontal. El material de partida fue polvo de Fe puro (Sigma-Aldrich. 99.9% de pureza) y polvo de Sn puro (Sigma-Aldrich. 99.95% de pureza) para investigar las estructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y SnO_2 , respectivamente. Para el estudio de la incorporación de Sn en estructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o bien la incorporación de Fe en SnO_2 se realizaron varias mezclas mediante molido mecánico (170 r.p.m durante 10 h) utilizando como precursores polvo de Fe puro, polvo de Sn puro y polvo de SnO_2 . El material precursor en cada caso fue prensado hasta formar discos de unos 7 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Los discos se depositaron sobre barquillas de alúmina que se colocaron en el interior de un tubo de cuarzo. En la Tabla 1 se

detalla el nombre del tratamiento, la composición del material precursor y las condiciones de síntesis (temperatura y tiempo). En esta memoria se describen únicamente los tratamientos más relevantes de cuantos se realizaron para crecer las micro y nanoestructuras. Todos los tratamientos se realizaron en presencia de un flujo de Ar de 1.4 l/min.

Nombre	Composición material precursor	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
Fe100	Fe	710	10
Fe94_SnO6	Fe + SnO ₂ 6 % at.	710	10
Fe90_SnO10	Fe + SnO ₂ 10 % at.	710	10
Fe85_SnO15	Fe + SnO ₂ 15 % at.	710	10
Fe80_SnO20	Fe + SnO ₂ 20 % at.	710	10
Fe85_Sn15	Fe + Sn 15 % at.	900	10
Sn100	Sn	800	5
Fe5_Sn95	Sn + Fe 5 % at.	800	5
Fe15_Sn85(900)	Sn + Fe 15 % at.	900	6
Fe15_Sn85(750)	Sn + Fe 15 % at.	750	10

Tabla 1. Nombre, composición del material precursor y condiciones de síntesis de los tratamientos térmicos realizados.

3.2. Técnicas de caracterización

Se ha realizado un estudio completo de las distintas propiedades de las estructuras crecidas haciendo uso de diferentes técnicas de caracterización que nos han aportado información complementaria.

Para estudiar la morfología de las muestras se han empleado dos microscopios electrónicos de barrido (SEM) en el modo emisorio (electrones secundarios), un FEI Inspect y un Leica 440 Stereoscan, con los que se han podido determinar las dimensiones de las nanoestructuras con una resolución de hasta 40 nm aproximadamente. En éste último SEM y mediante un sistema de microanálisis de rayos X (Brucker AXS Quantax), se investigaron la composición y la homogeneidad de las muestras crecidas.

Para la caracterización estructural de las muestras se utilizó la difracción de rayos X (XRD, X'Pert Pro MRD, radiación Cu K α), la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, Jeol JEM 3000F de emisión de campo; voltaje acelerador 300 kV) y la espectroscopia Raman. Mediante estas técnicas se han determinado la estructura cristalina y las direcciones de crecimiento de algunas de las estructuras crecidas, y se ha obtenido información sobre sus defectos.

Cabe reseñar que las medidas de XRD carecen de resolución espacial, puesto que el haz de rayos X incide simultáneamente sobre la totalidad de la muestra. La profundidad de penetración depende del ángulo de incidencia y varía entre aproximadamente 1 μm para ángulos pequeños y del orden de 70 μm para ángulos centrales.

La espectroscopia Raman es una técnica muy versátil que proporciona información sobre la estructura cristalina de un material, incluyendo direcciones de crecimiento, grado de desorden, identificación de fases y estructura de defectos del mismo. Las medidas de espectroscopia Raman y micro-fotoluminiscencia ($\mu\text{-PL}$) se han efectuado a temperatura ambiente con un equipo Horiba Jovin-Ybon LabRAM HR800. Se utilizó como fuente de excitación un láser de He – Cd de 325 nm de longitud de onda, enfocado sobre la muestra a través del objetivo 40X de un microscopio confocal Olympus BX 41. Este sistema permite llevar a cabo medidas con una resolución espacial de aproximadamente 2 μm . Además, se puede estimar la profundidad de penetración [23] del haz láser en las muestras obtenidas mediante la siguiente expresión:

$$\delta = \frac{\lambda_{\text{excitación}}}{4\pi nk}$$

Conocidos el índice de refracción de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($n \sim 2.4$ para $\lambda = 325$ nm) y su coeficiente de extinción ($k \sim 1.1$ para $\lambda = 325$ nm), la profundidad de penetración resulta ser 8 nm aproximadamente. En el caso del SnO_2 , $n \sim 2.25$ y $k \sim 0.1$ para $\lambda = 325$ nm, por lo que la profundidad de penetración es mucho mayor, del orden de 115 nm. En cualquier caso, estamos investigando zonas relativamente superficiales de las muestras, especialmente en el caso de las nano y microestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

La caracterización óptica se ha llevado a cabo mediante fotoluminiscencia, técnica que nos aporta información sobre las transiciones radiativas que se originan en el material,

pudiendo identificar la emisión debida al *gap* del material, así como las originadas por la presencia de defectos.

Por último, para caracterizar las propiedades magnéticas de algunas de nuestras muestras se ha utilizado un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) con el que se han medido curvas de magnetización y ciclos de histéresis a temperaturas comprendidas entre 5 y 300 K, tanto en condiciones de enfriamiento con campo (FC, Field Cooling) como de enfriamiento sin campo (ZFC, Zero Field Cooling).

El uso de algunas de las técnicas de caracterización mencionadas ha requerido una preparación específica de las muestras. En el caso del TEM, las estructuras que se decidieron investigar se obtuvieron raspando suavemente la superficie de las pastillas tratadas donde éstas crecieron. Posteriormente se preparó una disolución del material en butanol, que fue introducida en un baño de ultrasonidos para dispersar las estructuras. Una vez preparada la solución, se depositó una gota de la misma sobre una rejilla de Cu cubierta por una película de carbono agujereada. Tras evaporarse el butanol, las estructuras quedan depositadas sobre la rejilla, que se introduce en el microscopio.

En el caso de la caracterización magnética, con objeto de obtener una cantidad suficiente de material con la cual realizar las medidas, se realizaron cuatro tratamientos en las mismas condiciones de las muestras elegidas, en concreto para las muestras Sn100 y Fe15_Sn85(900). Raspando cuidadosamente con un objeto no metálico la superficie de las pastillas tratadas se obtuvo una cantidad de 5 mg para cada caso. Este material se depositó en una cápsula de plástico y a su vez en una cánula, también de plástico, introducida posteriormente en el SQUID.

4. Crecimiento y caracterización de nanoestructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

4.1. Estudio morfológico y composicional

En el tratamiento Fe100, cuyo material precursor fue Fe, realizado a 710 °C durante 10 horas se obtuvieron nanocintas con anchuras comprendidas entre 500 nm y 2 μm en su parte central. Esta anchura se reduce desde la base hasta la punta. Sus longitudes pueden llegar a medir 20 μm y en ocasiones terminan en una estructura dentada. En la Figura 3 (a),

se muestra una imagen SEM realizada sobre el borde de la pastilla donde la densidad de cintas obtenidas es mayor que en el centro de la misma. La mayoría de las cintas crecen aproximadamente perpendiculares al sustrato. Además, el centro de la pastilla [Figura 3 (b)]

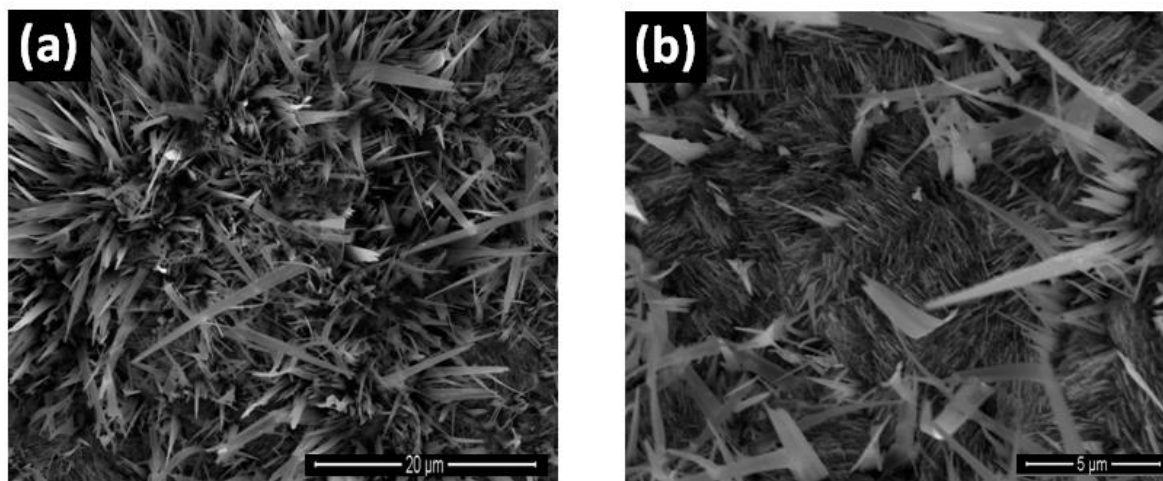


Figura 3. Imágenes de SEM de las estructuras de hematite crecidas en el tratamiento Fe100.

está recubierto completamente por una alta densidad de nanohilos estrechos con dimensiones bastante uniformes. Sus diámetros miden 100 nm aproximadamente y sus longitudes 1 μm. Estos nanohilos crecen alineados en grupos con distintas orientaciones relativas al sustrato, aunque la mayoría de los nanohilos crecen perpendiculares al mismo. También aparecen cintas de aspecto similar a las que aparecen en el borde, pero en menor densidad. Algunas de éstas están curvadas y, en general, no están orientadas perpendicularmente al sustrato como en el caso de las cintas que se han obtenido en el borde de la pastilla.

Los espectros de EDX realizados en las muestras obtenidas mediante este tratamiento, indican que las estructuras obtenidas contienen sólo Fe y O. Un ejemplo se muestra en la Figura 4 (d). Su cuantificación revela una composición química Fe (40.5 % at.), O (59.5 % at.), cercana por tanto a la estequiometría del Fe_2O_3 .

Con objeto de visualizar la distribución espacial de Fe y O, se adquirieron mediante EDX mapas composicionales de ambos elementos en una zona central de la pastilla (Figura 4). Estos mapas composicionales demuestran que la distribución espacial de los dos elementos es homogénea.

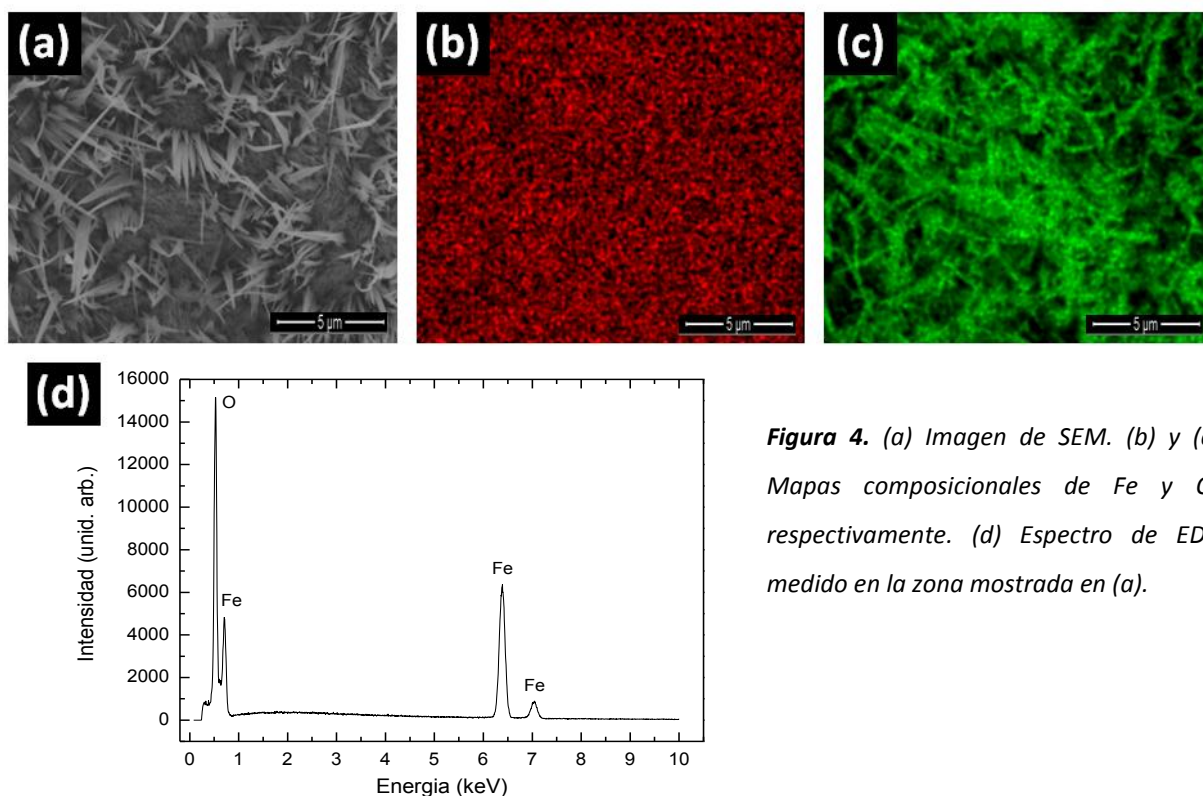


Figura 4. (a) Imagen de SEM. (b) y (c) Mapas composicionales de Fe y O, respectivamente. (d) Espectro de EDX medido en la zona mostrada en (a).

4.2. Caracterización estructural: difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Raman

El difractograma de rayos X evidencia que la estructura cristalina observada corresponde a la del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, según el archivo [JCPDS 033-0664, Figura 5]. El espectro indica que existe una orientación preferente (110). La siguiente orientación con mayor intensidad relativa es la (300). La reflexión (110) indica un crecimiento de las estructuras perpendicular al sustrato mientras que la (300) se asocia a un crecimiento paralelo al mismo [24]. Además, en nuestro caso aparecen otras reflexiones con menores intensidades relativas, lo que confirma que algunas de las estructuras crecen con otras orientaciones relativas al sustrato, como se puede observar en las imágenes SEM de la Figura 3.

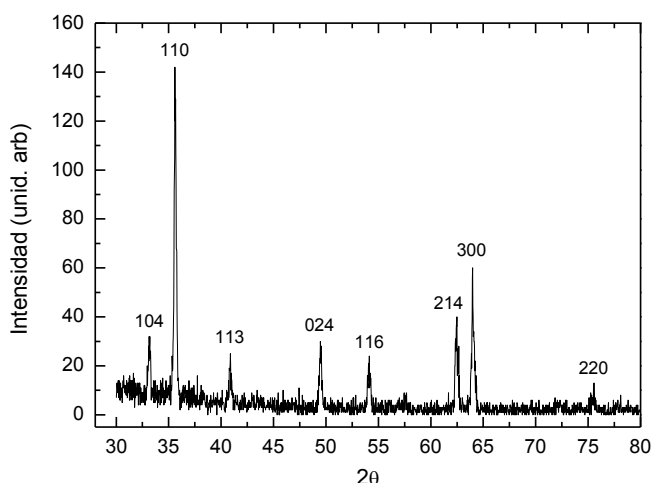


Figura 5. Difractograma de rayos X de las muestras crecidas en el tratamiento Fe100.

En el espectro Raman realizado sobre la muestra (Figura 6), se observan máximos centrados en 225, 245, 292, 300, 321, 411, 494, 612, 660, 815, y 1061 cm^{-1} . Cabe destacar que los picos 292 y 300 cm^{-1} no están resueltos (interior de la Figura 6). Todos ellos corresponden a modos de vibración de la estructura cristalina $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [25], salvo los picos 321 y 660 cm^{-1} . El primero de ellos es atribuido a otro óxido de Fe, la magnetita (Fe_3O_4) [26] mientras que el origen del pico centrado en 660 cm^{-1} es motivo de controversia, habiéndose asignado tanto al hematite como a la magnetita [25, 26].

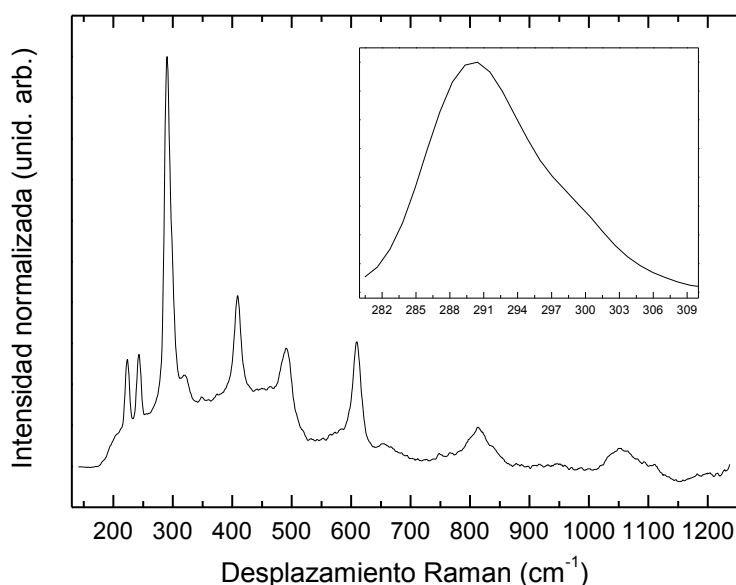


Figura 6. Espectro Raman de las estructuras crecidas en el tratamiento Fe100. Interior: Detalle de los picos 292 y 300 cm^{-1} del espectro anterior.

Existen siete modos de vibración activos Raman para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, con simetría A_{1g} ó E_g . En concreto, los picos centrados en 225 y 494 cm^{-1} presentan simetría A_{1g} , mientras que aquellos centrados en 245, 292, 300, 411 y 612 cm^{-1} tienen simetría E_g [25]. A pesar de la relativamente abundante literatura que incluye espectros Raman de diferentes tipos de muestras de este material, no existe información detallada sobre los modos de vibración que originan los picos enumerados anteriormente, en concreto sobre los átomos involucrados en cada uno de los modos. Tan sólo *Porto y Krishnan* [27] describen de forma general las posibles vibraciones presentes en la alúmina (Al_2O_3) que presenta la misma estructura cristalina que el hematite; la estructura tipo corindón. Teniendo en cuenta que en esta estructura un átomo del elemento metálico se halla en coordinación octaédrica con seis átomos de O, estos autores proponen que en todas las vibraciones participan tanto átomos de O como del catión metálico. Asimismo, en el caso de los modos con simetría E_g existe dos tipos de vibraciones: externas e internas. Las externas consisten en traslaciones o rotaciones

de toda la molécula formada por el conjunto de los siete átomos anteriores. En cambio, las vibraciones internas están asociadas al desplazamiento de los átomos de O respecto al átomo metálico.

Por otra parte, tampoco existe información detallada sobre los picos centrados en 815 y 1061 cm^{-1} . Simplemente son atribuidos al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [25]. En nuestra opinión, el pico observado en 815 cm^{-1} podría ser un segundo orden del observado en 411 cm^{-1} . Aunque en principio pudiese también corresponder a otro óxido de Fe, no se ha encontrado en la bibliografía estudio alguno que apoye dicha posibilidad.

Los dos picos restantes, centrados en 321 y 660 cm^{-1} , corresponden a modos de vibración característicos de la estructura del Fe_3O_4 y presentan simetría E_g y A_{1g} , respectivamente [26]. No se menciona en la literatura la presencia de un pico en 321 cm^{-1} en un espectro de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En cambio, el pico centrado en 660 cm^{-1} aparece en la mayoría de los trabajos de investigación donde se caracteriza el hematite mediante espectroscopia Raman. Algunos autores sostienen la hipótesis de que dicho pico corresponde a la estructura del Fe_3O_4 , puesto que es el que presenta mayor intensidad relativa en un espectro Raman de este óxido. Sin embargo, *D. Bersani* y otros [25] proponen que se trata de un modo activo en infrarrojo, característico de la estructura del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, originado por un desorden atómico que provoca la relajación de las reglas de selección Raman. Para justificarlo, dichos autores midieron espectros Raman en varias muestras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a las que fueron añadiendo pequeñas cantidades de Fe_3O_4 . Observaron que la intensidad relativa de los picos centrados en 600 cm^{-1} (modo de vibración característico de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que en nuestro estudio aparece centrado en 612 cm^{-1}) y 660 cm^{-1} no era modificada por la adición de Fe_3O_4 . Por lo tanto, concluyeron que se trataba de un modo de vibración de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Cabe destacar, que tanto los resultados de XRD como Raman coinciden en que la estructura cristalina de nuestras muestras $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, sin embargo XRD no detecta la presencia de magnetita en las mismas. Probablemente la concentración de magnetita está por debajo del límite de detección de XRD.

La técnica de espectroscopia Raman en un microscopio confocal ofrece la posibilidad de analizar la muestra en profundidad. En la Figura 7 se muestran los espectros realizados a varias profundidades, correspondiendo el valor 0 μm a la superficie de la muestra. El siguiente valor, 9 μm , se refiere a la que la segunda medida está tomada a esa distancia de la

superficie y así sucesivamente. Se puede observar que a medida que la profundidad aumenta, también lo hace la intensidad relativa del pico 321 cm^{-1} , que corresponde a un modo de vibración de la estructura del Fe_3O_4 . El otro pico que algunos autores atribuyen a esta misma estructura, el de 660 cm^{-1} , no experimenta cambios. Por esta razón y por otras que se explicarán más adelante, en este trabajo apoyamos la idea de que el máximo de 660 cm^{-1} corresponde a un modo sólo activo en IR, pero que se convierte en activo Raman a causa de un desorden estructural del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

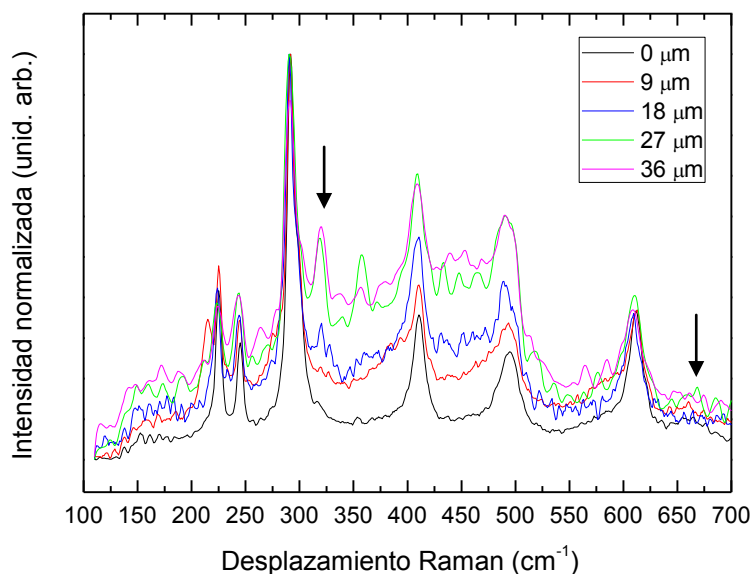


Figura 7. Espectros Raman medidos a diferentes profundidades en una muestra del tratamiento Fe100. (Las flechas señalan los picos 321 y 660 cm^{-1}).

4.3.- Caracterización óptica mediante fotoluminiscencia

La Figura 8 muestra el espectro de PL de esta muestra. En él aparecen tres bandas de emisión. La emisión de mayor energía centrada entre 410 y 450 nm ($2.76 - 3.02\text{ eV}$) se atribuye a transiciones de transferencia de carga desde los átomos de O a los átomos de Fe [28,29]. Por otro lado, la emisión centrada entre 550 y 600 nm ($2.07 - 2.25$) se puede atribuir al gap de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [1-3] cuyo valor en la literatura es 2.1 eV aproximadamente [1-3]. Por último, la emisión infrarroja centrada en 730 nm (1.70 eV) se atribuye a transiciones del campo cristalino [2]. En los átomos metálicos aislados, los cinco orbitales d presentan la misma energía, están degenerados. Sin embargo, cuando están rodeados de átomos no metálicos (ligandos) formando una estructura con determinada simetría, tiene lugar una repulsión entre los electrones d del metal y los del ligando. Esta interacción electrostática, denominada campo cristalino, depende de la disposición espacial de los ligandos alrededor del metal (en el caso del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presenta geometría octaédrica). Como consecuencia, se produce un desdoblamiento de los orbitales d .

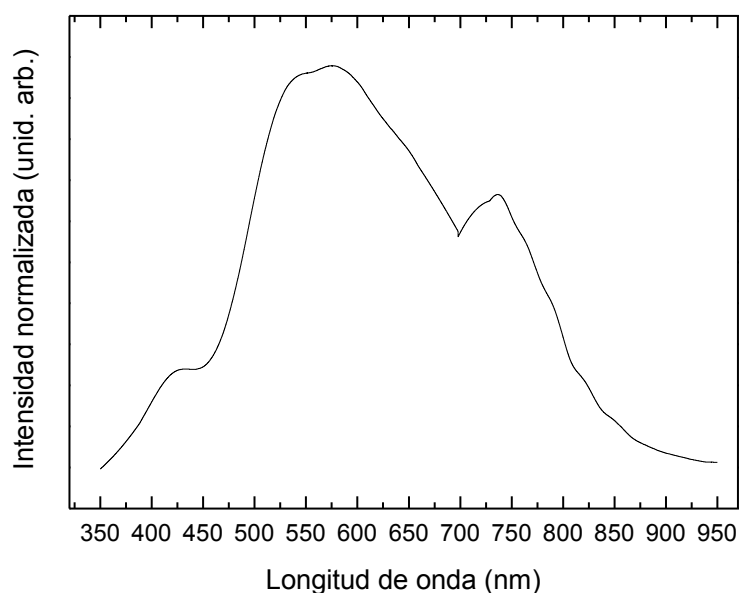


Figura 8. Espectro de PL de las estructuras crecidas en el tratamiento Fe100.

4.4.- Mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras de hematite

Las medidas de XRD y Raman muestran que las estructuras obtenidas corresponden fundamentalmente a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, la segunda técnica evidencia la presencia de pequeñas cantidades de magnetita (Fe_3O_4), cuya concentración aumenta con la profundidad. Estos resultados apoyan el modelo de crecimiento descrito por L. Yuan y otros [30]. En este modelo, la pastilla después del tratamiento está formada por cuatro capas: en la capa superficial se encuentran los nanohilos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la capa inmediatamente inferior está formada por granos pequeños de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, la siguiente capa por granos de mayor tamaño de Fe_3O_4 y, una última capa formada por el Fe puro sin oxidar. A temperaturas superiores a 570 °C se forma una capa adicional, situada entre la de Fe_3O_4 y la de Fe, compuesta por otro óxido de hierro, el FeO ó wustita. No obstante, a pesar de que la temperatura de nuestro tratamiento es 710 °C, no se ha detectado la presencia de FeO mediante las técnicas de caracterización utilizadas.

Se supone que la formación de estas capas ocurre de la siguiente forma. Dado que el interior del horno no se encuentra en vacío, el oxígeno que hay en la atmósfera de crecimiento es quimiadsorbido durante el tratamiento en la superficie de la pastilla. Cada átomo de O captura dos electrones de la subred de Fe para convertirse en O^{2-} dando lugar a la formación de dos huecos. Por cada molécula de Fe_2O_3 formada se producen seis huecos en la subred del Fe y dos vacantes catiónicas. Estos defectos originan reacciones de estado

sólido en las cuales la capa de Fe_2O_3 que se está formando sufre la descomposición para formar la fase Fe_3O_4 , según la siguiente reacción:



En esta última capa también se generan defectos y posteriores reacciones dando lugar a la fase FeO . Todos los defectos producidos se aniquilan en la intercara FeO/Fe .

El crecimiento de las nanoestructuras está asociado con tensiones y relajaciones producidas en la intercara $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. El volumen específico de una molécula de Fe_2O_3 es 2.14, ligeramente superior al de una molécula de Fe_3O_4 , 2.10. Para formarse una molécula de Fe_3O_4 a partir de Fe_2O_3 es necesario que ésta última sufra una contracción de volumen. Por esta razón, se generan tensiones de compresión en dicha intercara. Según los citados autores, se produce la difusión de los cationes Fe a la superficie a través de las fronteras de grano de las dos capas para relajar estas tensiones. Dichos cationes se depositan sobre la capa formada por Fe_2O_3 , preferentemente en las fronteras de grano, y sirven como puntos de nucleación para las nanoestructuras. Éstas crecen por difusión superficial debido al gradiente de concentración de Fe existente entre las fronteras de grano y las terminaciones de las mismas.

Nuestros resultados de XRD muestran que la dirección preferente de crecimiento es la [110]. Se sabe que los átomos de Fe son más escasos en el plano (110) con el fin de adquirir una configuración energética más estable, por lo que son más reactivos en este plano. Por tanto la difusión de los átomos de Fe y el crecimiento de las nanoestructuras se ve favorecido a lo largo de la dirección [110] [28]. Este crecimiento preferente sugiere un mecanismo de crecimiento por difusión superficial. Además, dado que los puntos de fusión del Fe y Fe_2O_3 son 1535 y 1350 °C, respectivamente, no es de esperar una evaporación significativa durante el tratamiento, realizado a 710 °C. Por consiguiente, un mecanismo de crecimiento vapor sólido (VS) no parece el más adecuado para explicar la formación de las nanoestructuras de hematite. Tampoco tiene cabida un mecanismo vapor líquido sólido

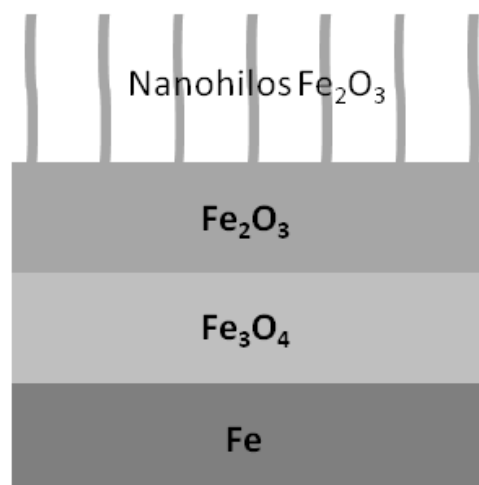


Figura 9. Modelo de crecimiento de las estructuras crecidas en este tratamiento.

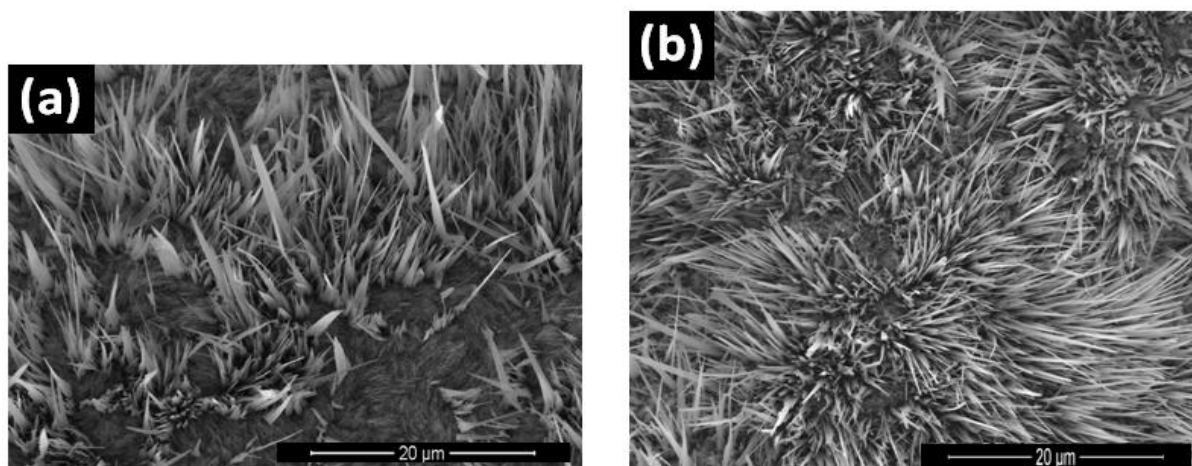
(VLS) puesto que no se ha utilizado ningún tipo de catalizador. En general, los resultados obtenidos en este trabajo apoyan el mecanismo de difusión descrito anteriormente.

5. Estudio de la incorporación de Sn en micro y nanoestructuras de α -Fe₂O₃

5.1. Estudio morfológico y composicional

A continuación se describe la caracterización morfológica y composicional de los tratamientos Fe94_SnO6, Fe90_SnO10, Fe85_SnO15 y Fe80_SnO20, cuya mezcla precursora fue polvo de Fe más polvo de SnO₂ en diferentes porcentajes atómicos, a saber: 6, 10, 15 y 20 % at. SnO₂, respectivamente. La Figura 10 muestra imágenes SEM de las nanoestructuras obtenidas en cada tratamiento. En primer lugar, se observa que la densidad de estructuras obtenidas es mayor que en el caso de Fe100 y además, aumenta con la cantidad de polvo de SnO₂ en la mezcla precursora, al igual que sus longitudes. En los tres primeros casos, la morfología predominante son cintas con espesores que disminuyen desde la base hasta la punta cuyas dimensiones, en la parte central, están comprendidas entre 200 nm y 2 μ m. Sus longitudes varían desde 10 μ m en el caso de Fe94_SnO6, 20 μ m en Fe90_SnO10 hasta 40 μ m en Fe85_SnO15. En los tres tratamientos, la mayoría de las estructuras crecen aproximadamente perpendiculares al sustrato.

Sin embargo, en el tratamiento Fe80_SnO20, la morfología obtenida es distinta. Se obtienen hilos bastante más delgados que en los casos anteriores, de menos de 100 nm de diámetro, que permanece prácticamente constante a lo largo de toda la nanoestructura. Además, estos nanohilos son más largos, pudiendo llegar a medir hasta 50 μ m.



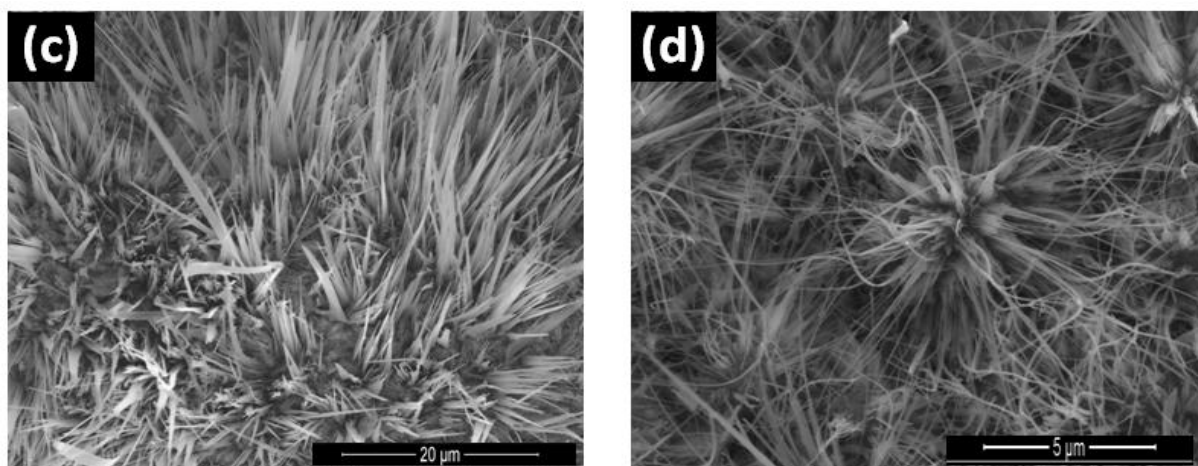


Figura 10. Imágenes de SEM de las estructuras crecidas en los tratamientos
(a) Fe94_SnO6, (b) Fe90_SnO10, (c) Fe85_SnO15 y (d) Fe80_SnO20.

Los análisis composicionales llevados a cabo mediante EDX indican que las estructuras obtenidas en todos los tratamientos contienen únicamente Fe y O. Su cuantificación arroja una composición cercana a la estequiométrica del hematite. En ningún caso se detecta la presencia de Sn, salvo en grietas que se aprecian en pastillas. En la Figura 11, se muestra un mapa composicional del tratamiento Fe80_SnO20 donde se puede observar que la distribución espacial del Fe y del O es homogénea.

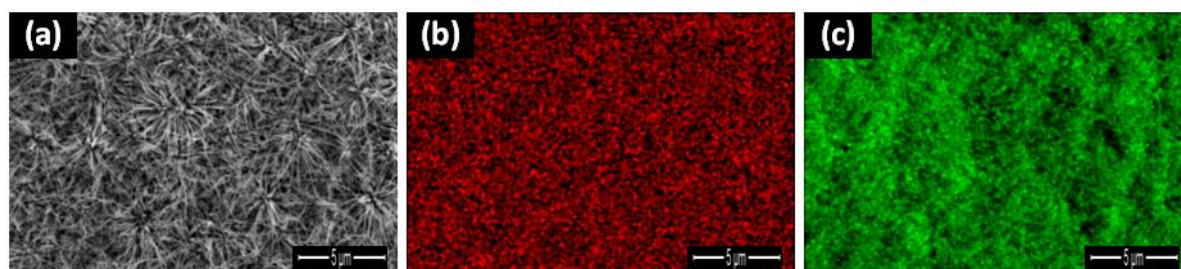


Figura 11. (a) Imagen de SEM. (b) y (c) Mapas composicionales de Fe y O, respectivamente, del tratamiento Fe80_SnO20.

5.2. Caracterización estructural mediante XRD, HRTEM y espectroscopia Raman

Los difractogramas de rayos X realizados sobre las muestras de los tratamientos Fe94_SnO6, Fe90_SnO10 y Fe85_SnO15 son similares al obtenido en el caso del tratamiento Fe100, apreciándose únicamente reflexiones correspondientes al α -Fe₂O₃. Sin embargo, el difractograma del tratamiento Fe80_SnO20 es distinto [Figura 12 (a)]. La mayor parte de los picos corresponden a la estructura del hematite (señalados en color negro). Aunque existe

cierta orientación preferente (110) al igual que en los tratamientos anteriores, se produce un mayor número de reflexiones intensas. Este hecho puede atribuirse a la mayor variedad de orientaciones de los nanohilos relativos al sustrato mostradas por las imágenes SEM [Figura 10 (d)]. No obstante, aparecen además reflexiones correspondientes a la estructura cristalina del SnO_2 (señalada en color rojo; JCPDS 01-070-4177). Estas medidas indican pues la presencia, dentro del volumen de la muestra excitado por el haz de rayos X, de una apreciable cantidad de SnO_2 que parece no haber reaccionado tras el tratamiento. En la Figura 12 (b) se muestra en detalle el entorno de la reflexión (110) del hematite. La asimetría y el desplazamiento de este pico hacia menores ángulos aumentan al aumentar el contenido de SnO_2 en la mezcla precursora. Atribuimos estas observaciones a una creciente concentración de magnetita, cuya reflexión (311) se encuentra centrada en $2\theta = 35.42^\circ$. Por tanto, son dos picos, uno característico del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y otro del Fe_3O_4 quienes contribuyen al máximo observado en la mencionada figura. Así pues, parece que una mayor concentración de óxido de estaño en el material precursor favorece la formación de magnetita. No obstante, los nanohilos obtenidos no son de este material (como veremos a continuación), sino que la concentración de magnetita aumenta en el sustrato sobre el cual crecen las nanoestructuras.

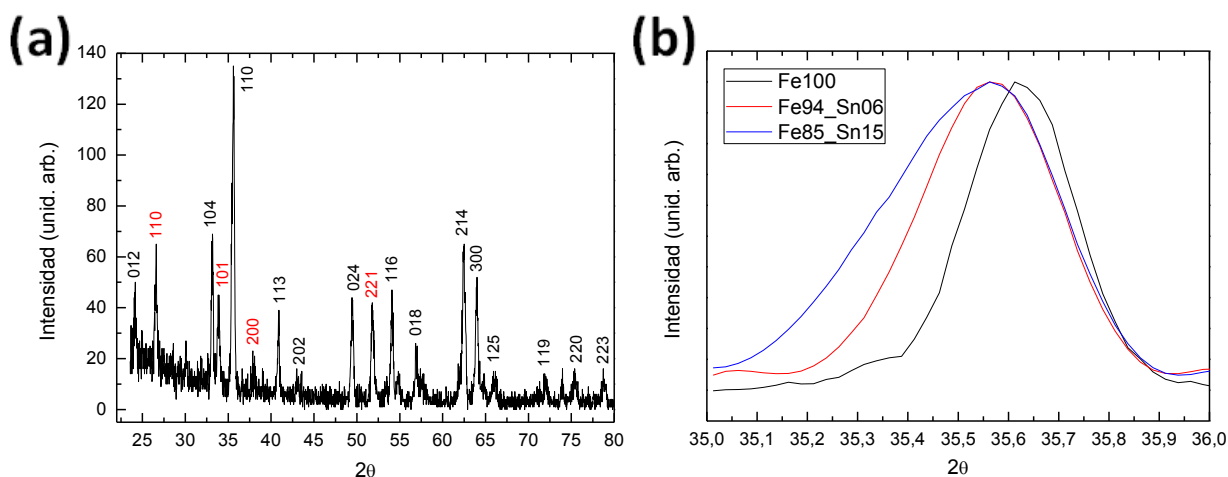


Figura 12. (a) Difractograma de rayos X de las muestras crecidas en el tratamiento Fe80_SnO20.

(b) Detalle de la reflexión (110) de los tratamientos Fe100, Fe94_Sn06 y Fe85_SnO15.

La estructura de los nanohilos obtenidos en el tratamiento Fe80_Sn20 se investigó en detalle mediante HRTEM. La Figura 13 (a) muestra una imagen a bajos aumentos de uno de estos nanohilos. El diagrama de difracción de electrones de área seleccionada [SAED, interior

de la Figura 13 (a)] y la imagen HRTEM [Figura 13 (b)] muestran que el nanohilo es monocristalino y que su estructura es la del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El espaciado interplanar de 3.68 nm corresponde a la distancia entre los planos cristalográficos (012).

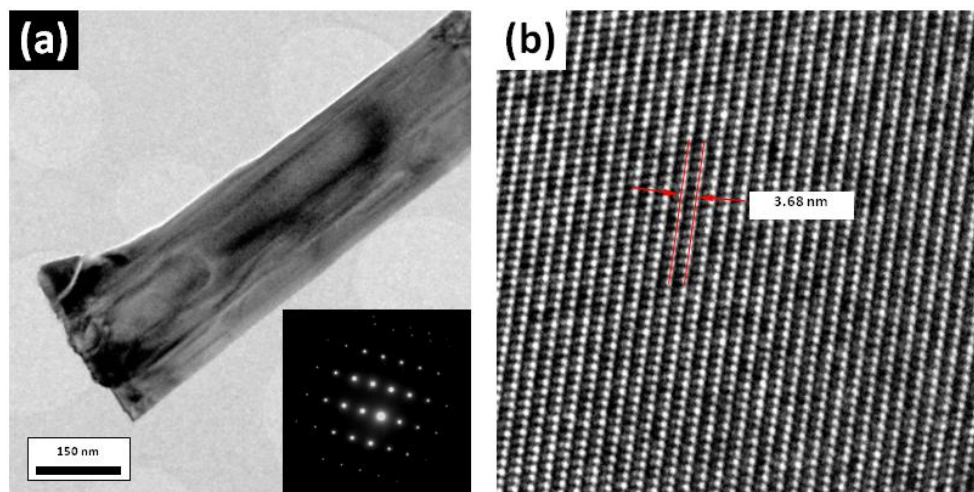


Figura 13. (a) Imagen TEM de un nanohilo crecido en Fe80_SnO20. Inset: SAED del nanohilo. (b) Imagen HRTEM de la misma nanoestructura.

Los resultados más significativos obtenidos de la caracterización estructural mediante espectroscopía Raman en este conjunto de muestras se agrupan en la Figura 14, en la que se ha representado para facilitar un análisis comparativo el espectro correspondiente al tratamiento Fe100. En general, aparecen los mismos picos centrados en las mismas posiciones, salvo en la muestra que contiene mayor cantidad inicial de SnO_2 (Fe80_SnO20), en cuyo espectro todos los picos muestran un ligero desplazamiento hacia la menores números de onda de aproximadamente 2 cm^{-1} . Tanto en este espectro como en el de la muestra Fe85_SnO15, la anchura de los picos es mayor, lo cual sugiere que las estructuras crecidas presentan peor calidad cristalina. Por otro lado, la diferencia más importante observada es el aumento de la intensidad relativa del pico de 321 cm^{-1} según aumenta la cantidad inicial de SnO_2 . Como se discutió anteriormente, este pico corresponde a un modo de vibración de la estructura cristalina Fe_3O_4 . No se observan diferencias significativas en la intensidad relativa o anchura del pico de 660 cm^{-1} , que según la bibliografía pudiera pertenecer tanto a Fe_3O_4 como a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Otra diferencia relevante es el aumento de la intensidad del pico centrado en 225 cm^{-1} en los dos tratamientos con mayor cantidad inicial de SnO_2 , Fe85_SnO15 y Fe80_SnO20. Según la literatura, la intensidad de este modo aumenta cuando el espesor de las nanoestructuras crecidas disminuye [31]. De hecho, en las

imágenes SEM de la Figura 10 se puede observar que los espesores de las cintas y los hilos obtenidos en ambos tratamientos son menores que en los demás.

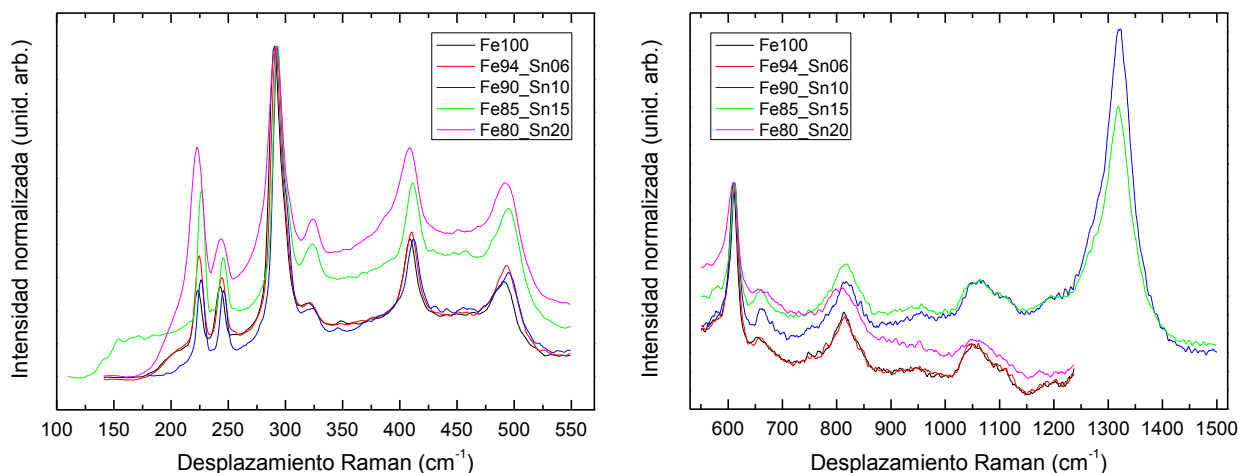


Figura 14. Espectros Raman de las estructuras crecidas en los tratamientos Fe100, Fe94_SnO6, Fe90_SnO10, Fe85_SnO15 y Fe80_SnO20.

En los tratamientos Fe90_SnO10 y Fe85_SnO15 se extendió el espectro Raman hasta 1500 cm^{-1} . Se observa un pico muy intenso en 1320 cm^{-1} del que existe muy poca información en la literatura. Su atribución no es clara, habiéndose propuesto dos orígenes: una excitación magnónica o bien una excitación fonónica como en el caso de los demás picos. En cualquier caso, ambas correspondientes a la estructura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Según S. Shim y T. Duffy [32], este pico puede atribuirse a una excitación fonónica, en concreto a un segundo orden del pico de 660 cm^{-1} . De hecho, los modos fonónicos del $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestran una dependencia no lineal muy concreta con la presión que parece seguir también la vibración asociada al pico de 1320 cm^{-1} , según comprobaron estos autores.

También se realizaron diferentes medidas de espectroscopia Raman en profundidad en el caso del tratamiento Fe80_SnO20. La Figura 15 muestra algunos de los resultados obtenidos. Al igual que sucede en el tratamiento Fe100 (Figura 7), al aumentar la profundidad aumenta la intensidad relativa del pico en 321 cm^{-1} , mientras que el pico en 660 cm^{-1} no sufre cambios. Por tanto, estos resultados corroboran la hipótesis de que el pico centrado en 660 cm^{-1} no está relacionado con la presencia de Fe_3O_4 .

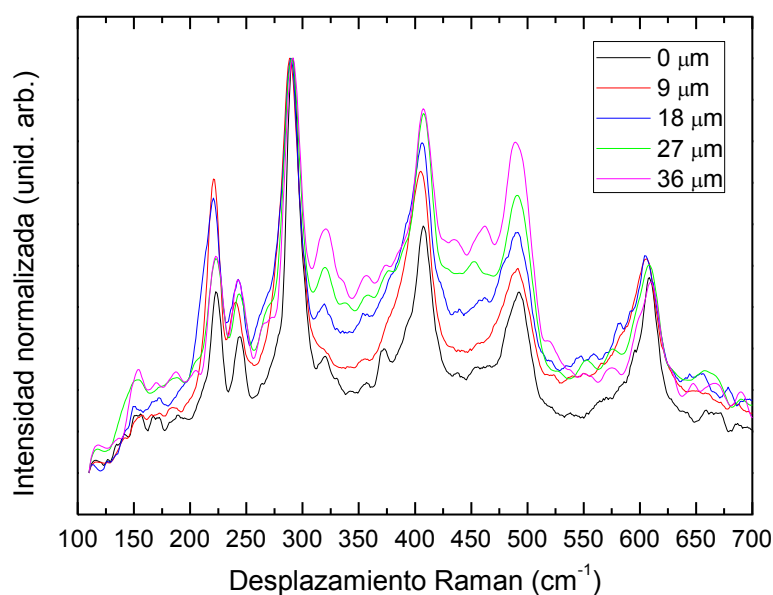


Figura 15. Espectros Raman obtenidos a distintas profundidades en una de las muestras resultantes del tratamiento Fe80_SnO20.

En resumen, no ha sido posible evidenciar la incorporación de Sn en las estructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con las técnicas de caracterización utilizadas. De hecho, solamente se detecta la presencia de algún compuesto con Sn (SnO_2 en concreto) mediante XRD. Como se explicó anteriormente, en XRD la profundidad de penetración puede alcanzar las 100 μm , mientras que en el caso de Raman no supera los 10 nm. Por tanto, sugerimos que la contribución de SnO_2 a los difractogramas proviene de zonas de la pastilla situadas por debajo de las nanoestructuras obtenidas. Asimismo, los resultados indican que la concentración de Fe_3O_4 aumenta a medida que aumenta la profundidad y, además, con la adición de SnO_2 en las mezclas precursoras. Por último, la adición de SnO_2 modifica la morfología de las estructuras obtenidas, pues éstas tienden a ser más delgadas y largas según aumentamos la cantidad de este óxido. Por tanto, proponemos un mecanismo de crecimiento similar al presentado por las estructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ del apartado 4. La zona superficial de las pastillas está formada por estructuras de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, por debajo existe una capa granular de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, a continuación otra capa granular formada por Fe_3O_4 y, por último, se encuentra la mezcla inicial compuesta por Fe sin oxidar y SnO_2 . Creemos que la descomposición de la capa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en Fe_3O_4 se ve favorecida por la adición de SnO_2 . Tal y como se explicó en el apartado 4, los cationes de Fe se difunden a través de las fronteras de grano de las dos capas granulares y, una vez se encuentren en la superficie, sirven como puntos de nucleación para las nanoestructuras. Asimismo, creemos que en este caso también se podrían difundir los cationes de Sn. Sin embargo, la difusión del Fe y su posterior oxidación es mucho más rápida que la del Sn. Por

esta razón, no se detecta Sn en la superficie de las muestras, salvo en las grietas. Aun así, la adición de SnO₂ en el material de partida parece modificar la difusión de los cationes de Fe y su oxidación, puesto que cambia la morfología de las muestras. Según Y. Ling y otros [17], la incorporación del Sn en la red de α -Fe₂O₃ es posible cuando la temperatura del tratamiento es superior a 650 °C, ocupando los átomos de Sn posiciones sustitucionales del Fe. Los radios iónicos del Fe³⁺ en el hematite y del Sn⁴⁺ en el SnO₂ son 0.60 y 0.69 Å, respectivamente. Nuestros resultados demuestran la dificultad de incorporar Sn como dopante al hematite empleando el método de crecimiento utilizado, lo que puede deberse en parte a la diferencia de radios iónicos.

5.3.- Caracterización óptica mediante fotoluminiscencia

En la Figura 16 (a) se comparan los espectros de PL de todos los tratamientos que incluyen SnO₂ en la mezcla precursora. Se resuelven tres bandas de emisión centradas en las mismas posiciones que en los espectros correspondientes al tratamiento Fe100. Todas ellas son pues atribuidas a α -Fe₂O₃, no observándose ninguna banda relacionada con la presencia de SnO₂. Sin embargo, se observan variaciones en la intensidad relativa de la banda correspondiente a la emisión infrarroja (730 nm), que aumenta al aumentar la cantidad de SnO₂ en la mezcla inicial. Esta emisión se atribuye a transiciones asociadas al campo cristalino en la estructura del α -Fe₂O₃. Por tanto, la adición de SnO₂ podría modificar las características de dicho campo, probablemente debido a un mayor desorden estructural, como sugieren los resultados de Raman mostrados en el apartado anterior.

En la Figura 16 (b) se muestra un espectro de PL de SnO₂ medido sobre las muestras obtenidas en el tratamiento Sn100, que se estudiará detalladamente en el apartado 6. La intensidad de la señal de PL del SnO₂ es 600 veces mayor que la de la PL de α -Fe₂O₃. De hecho, en el primer caso el tiempo de medida requerido fue de una hora aproximadamente frente a cinco minutos en el segundo caso. Si ambas fases coexistieran, cabría esperar la aparición de una señal de PL muy intensa en torno a 600 nm, que correspondería al SnO₂.

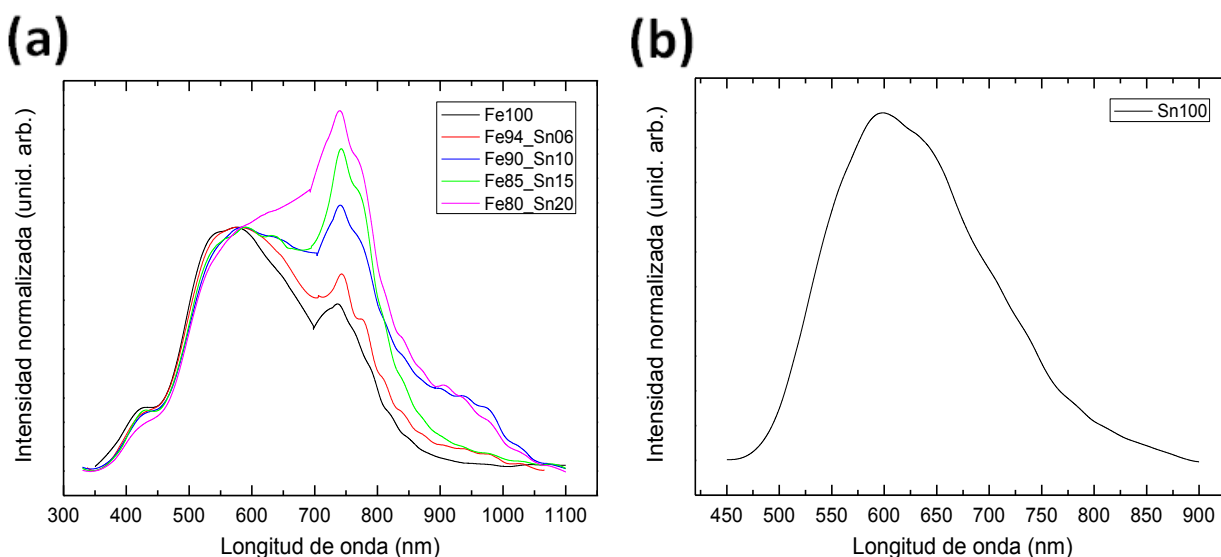


Figura 16. (a) Espectro de PL de las estructuras crecidas en los tratamientos Fe100, Fe94_Sn06, Fe90_Sn10, Fe85_Sn15 y Fe80_Sn20. (b) Espectro característico de la estructura SnO₂.

5.4.- Estudio del tratamiento Fe85_Sn15

Debido a que en los tratamientos anteriores no fue posible evidenciar la presencia de Sn en las nanoestructuras de α -Fe₂O₃, se realizó un tratamiento (Fe85_Sn15) a mayor temperatura, 900 °C, para tratar de favorecer la incorporación de Sn. Además, en vez de añadir polvo de SnO₂ en la mezcla precursora, se añadió polvo de Sn puro.

Las imágenes SEM de la Figura 17 muestran que la morfología de las estructuras obtenidas es muy distinta a la de los tratamientos anteriores. Distribuidos sobre toda la superficie de la pastilla, se observan cristales poliédricos de caras bien definidas y morfología piramidal u octaédrica. Su tamaño oscila entre las 10 y las 100 μ m aproximadamente. Los cristales observados en el centro de la pastilla [Figura 17 (a)] están especialmente bien formados y presentan con frecuencia caras triangulares [Figura 17 (b)]. En el interior de éstas, se observan terrazas triangulares que recubren la superficie del cristal y que se disponen en estratos escalonados. La Figura 17 (c) muestra en detalle dicha formación de terrazas triangulares. Este crecimiento jerárquico recuerda a algunas estructuras fractales, como los triángulos de Sierpinski.

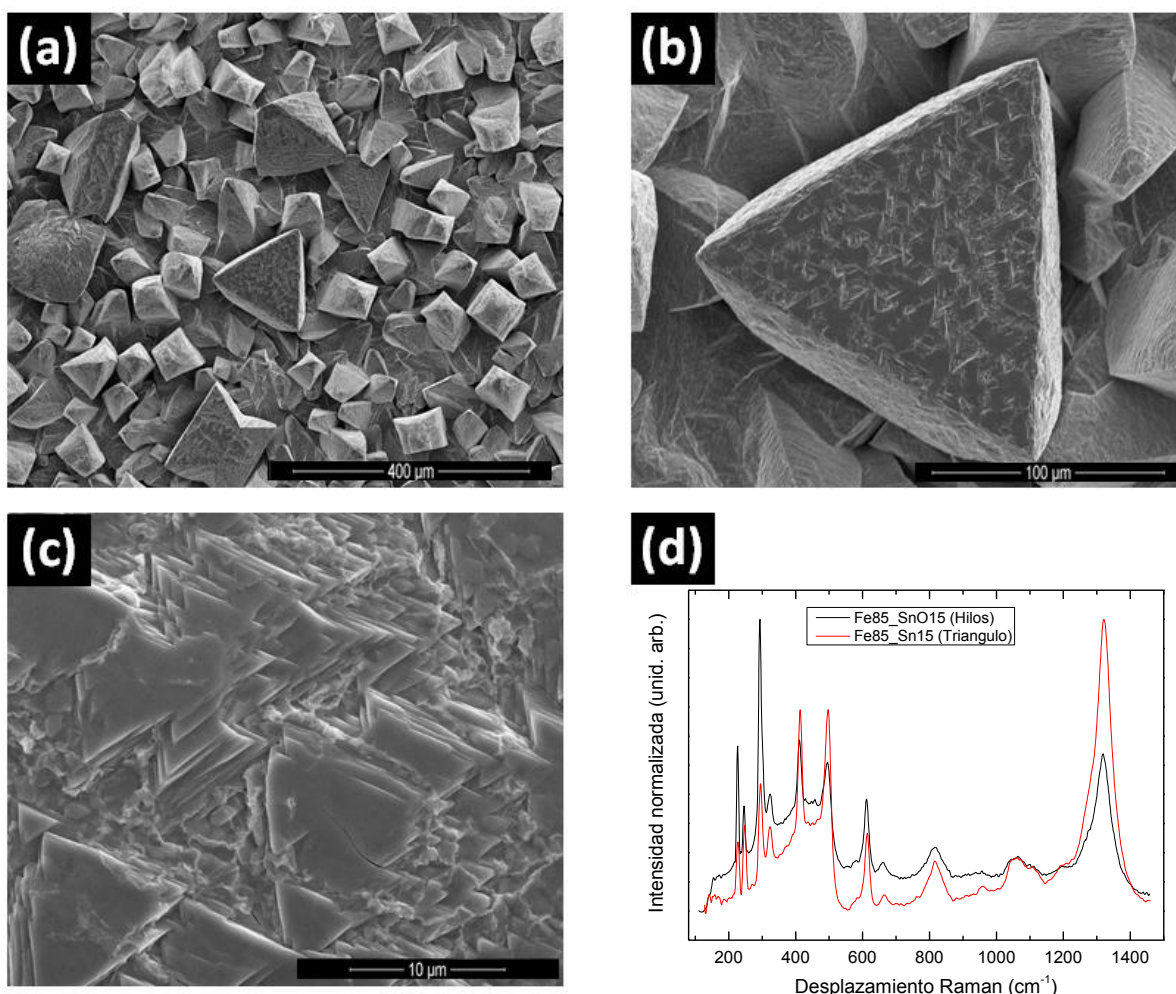


Figura 17. (a), (b) y (c) Imágenes de SEM de las estructuras crecidas en el tratamiento Fe85_Sn15 y (d) Comparación espectros Raman: Hilos del tratatamiento Fe85_SnO15 y estructura mostrada en (b).

Las medidas Raman indican que se trata de cristales de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, no detectándose la presencia de Sn mediante EDX. En la Figura 17 (d) se compara un espectro Raman del triángulo mostrado en la Figura 17 (b) con un espectro realizado sobre los nanohilos del tratamiento Fe85_SnO15. Se observa que las posiciones de los picos son prácticamente coincidentes, aunque varían las intensidades relativas de los picos. Esto se debe probablemente a la mayor orientación cristalina de los microcristales.

Por otro lado, en el borde de estas muestras se observa una baja densidad de microestructuras de décimas de mm de longitud formadas por segmentos rectos que cambian de dirección de crecimiento en repetidas ocasiones zigzagueando o formando codos [Figura 18 (a)]. Estas microestructuras aparecen recubiertas de nanotubos huecos de sección cuadrangular [Figura 18 (b)]. Tal morfología no se observará en muestras crecidas en

otras condiciones. Según la caracterización estructural y óptica, las microestructuras están formadas por SnO_2 .

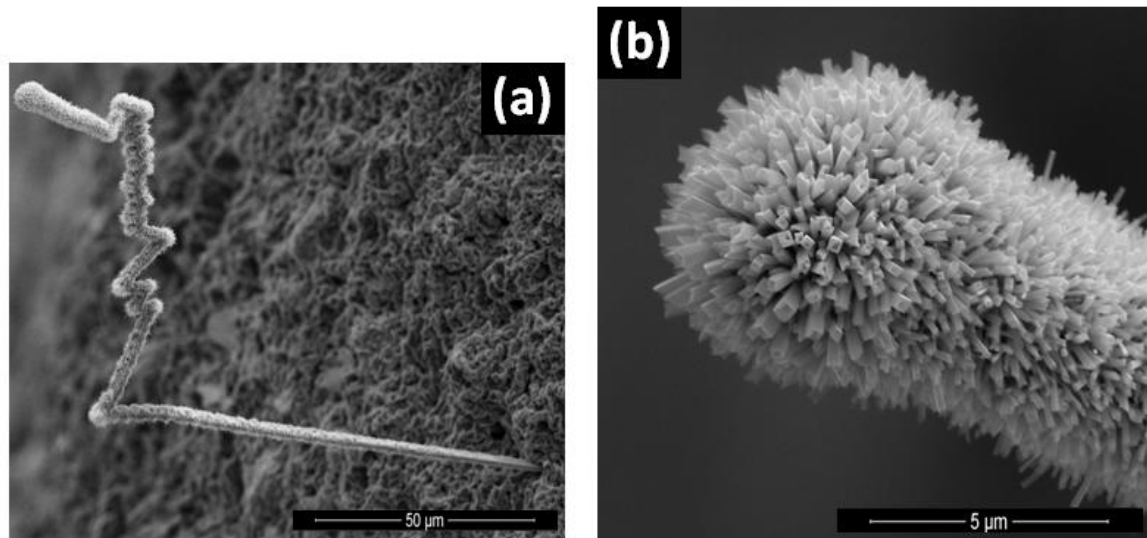


Figura 18. Imágenes de SEM de una de las microestructuras de SnO_2 crecidas en el tratamiento Fe85_Sn15.

En la Figura 19 se muestran los mapas composicionales de Fe, O y Sn de la microestructura de la Figura 18. Se observa que, efectivamente, está formada por Sn y O. Sin embargo, la pastilla, que se encuentra por debajo de la microestructura y es donde crecen los microcristales de la Figura 17, está formada por Fe y O.

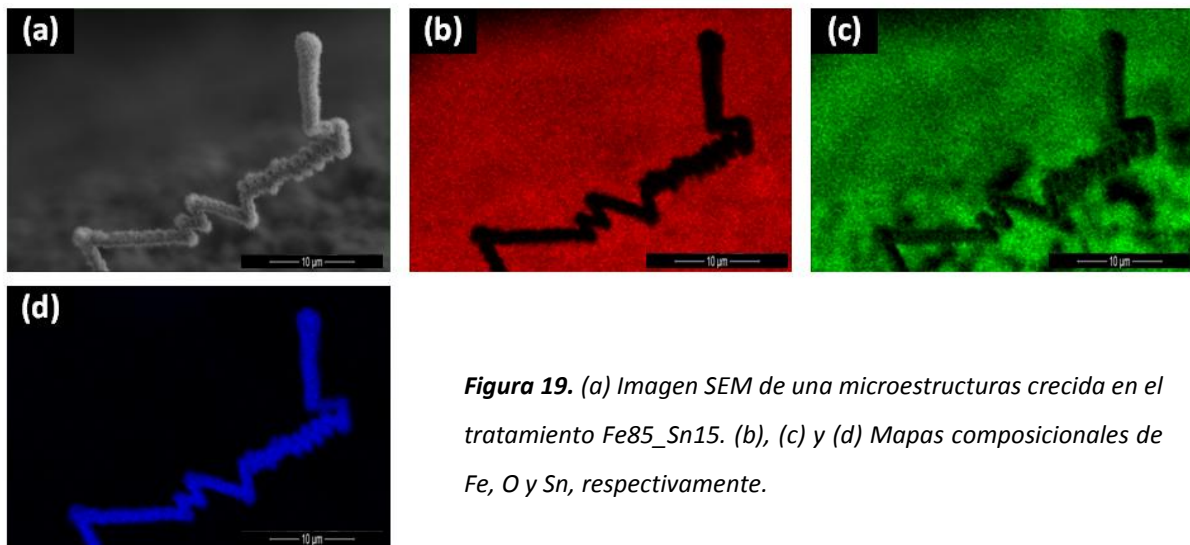


Figura 19. (a) Imagen SEM de una microestructuras crecida en el tratamiento Fe85_Sn15. (b), (c) y (d) Mapas composicionales de Fe, O y Sn, respectivamente.

A continuación se muestra un espectro de Raman y otro de PL [Figura 20] realizados sobre la microestructura anterior. Estos espectros son característicos de la estructura cristalina de SnO_2 , como se explicará en detalle en el siguiente apartado.

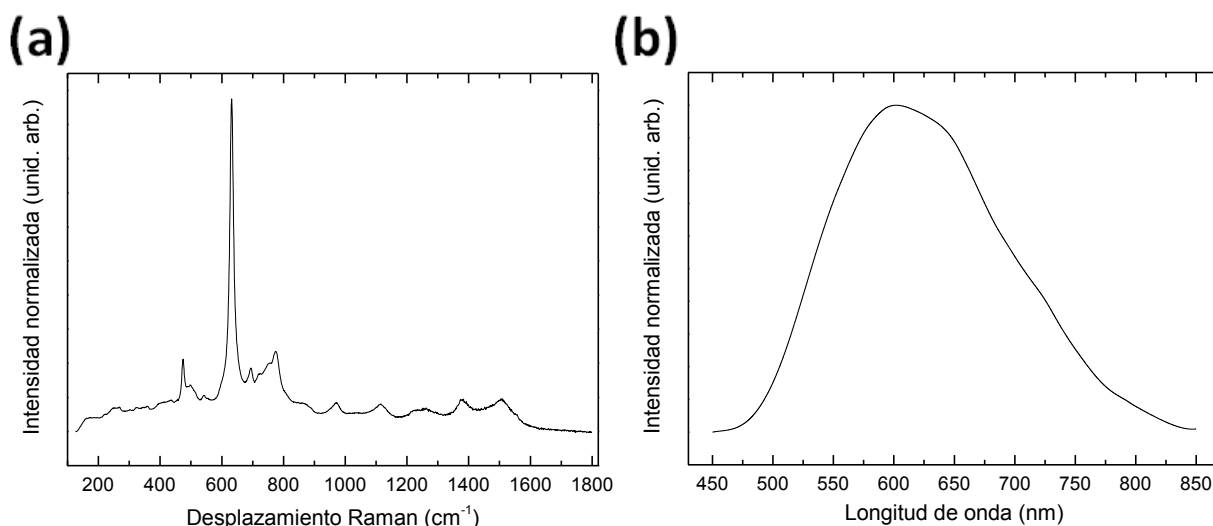


Figura 20. (a) Espectro Raman y (b) Espectro de PL de la microestructura mostrada en la Figura 19.

6. Crecimiento y caracterización de nanoestructuras de SnO_2

6.1. Estudio morfológico y composicional

Según los resultados del apartado anterior, no fue posible detectar Sn en las estructuras obtenidas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mediante las técnicas de caracterización utilizadas. Por esta razón, se decidió investigar la posibilidad de incorporar Fe como dopante al SnO_2 . Con objeto de determinar las condiciones de síntesis de nanoestructuras de SnO_2 y sus propiedades, se realizó un tratamiento a partir de polvo de Sn puro. Posteriormente, se investigaron los efectos provocados por la adición de este metal en la morfología y propiedades de las nano y microestructuras obtenidas. Este tratamiento (Sn100) se llevó a cabo a una temperatura de 800 °C durante 5 horas.

Las imágenes de SEM muestran que tal tratamiento induce la formación de una alta densidad de nanohilos, curvados, de hasta 500 μm de longitud [Figura 21 (a,b)]. Éstos cubren prácticamente toda la pastilla y presentan diámetros comprendidos entre 100 nm y 1 μm , que permanecen constantes a lo largo de toda la nanoestructura. Las medidas de EDX realizadas en estas muestras indican que los nanohilos obtenidos contienen sólo Sn y O [Figura 21 (c)]. Su cuantificación revela una composición Sn:32 % at. y O:68 % at., valores cercanos a los estequiométricos del SnO_2 .

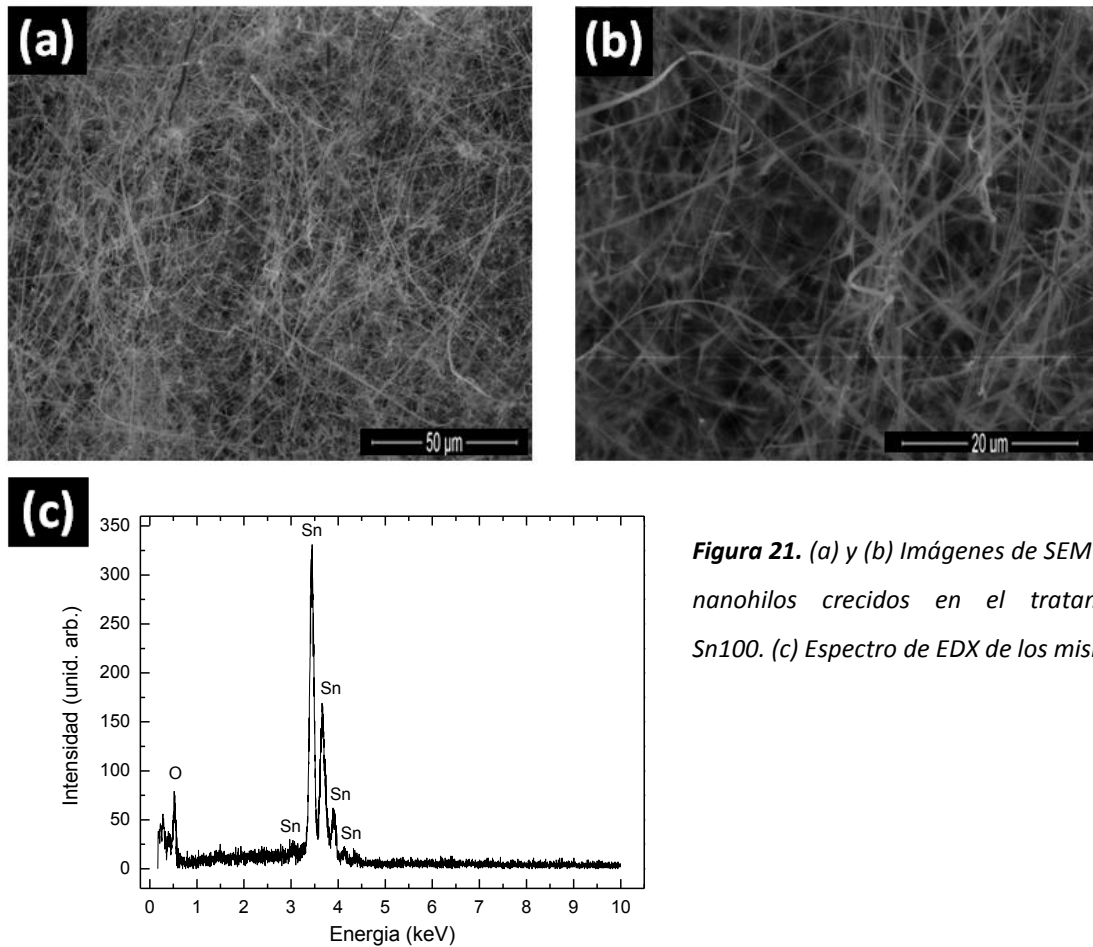


Figura 21. (a) y (b) Imágenes de SEM de los nanohilos crecidos en el tratamiento Sn100. (c) Espectro de EDX de los mismos.

6.2. Caracterización estructural: espectroscopia Raman

En el espectro Raman (Figura 22) realizado sobre los nanohilos obtenidos en este tratamiento, aparecen picos centrados en 475, 632, 774, 972, 1114, 1252, 1381 y 1508 cm^{-1} . Los tres primeros corresponden a modos de vibración activos en Raman de la estructura cristalina de SnO_2 con simetrías E_g , A_{1g} y B_{2g} , respectivamente [33]. Además, en un espectro Raman de SnO_2 existe un cuarto modo activo centrado en 123 cm^{-1} (B_{1g}), que no se observa en nuestro espectro.

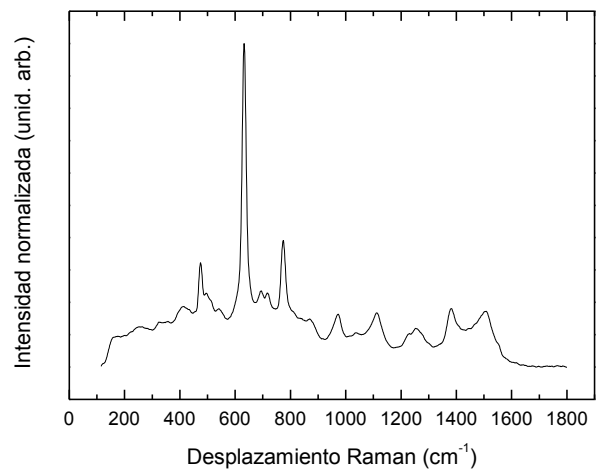


Figura 22. Espectro Raman de los nanohilos crecidos en el tratamiento Sn100.

Estos cuatro picos se deben a vibraciones de los átomos de O respecto de los de Sn. En concreto, el pico de 475 cm^{-1} se atribuye a vibraciones de los átomos de O a lo largo del eje

[001]. Sin embargo, los picos 632 y 774 cm^{-1} corresponden a vibraciones según la dirección [110]. Por último, el modo que da origen al cuarto pico (123 cm^{-1}) consiste en la rotación de los átomos de O alrededor del eje [001], con los seis átomos que componen el octaedro participando en la rotación [34,35]. En la Figura 23 se pueden observar estas vibraciones para TiO_2 [35] que presenta estructura rutilo análoga a la del SnO_2 .

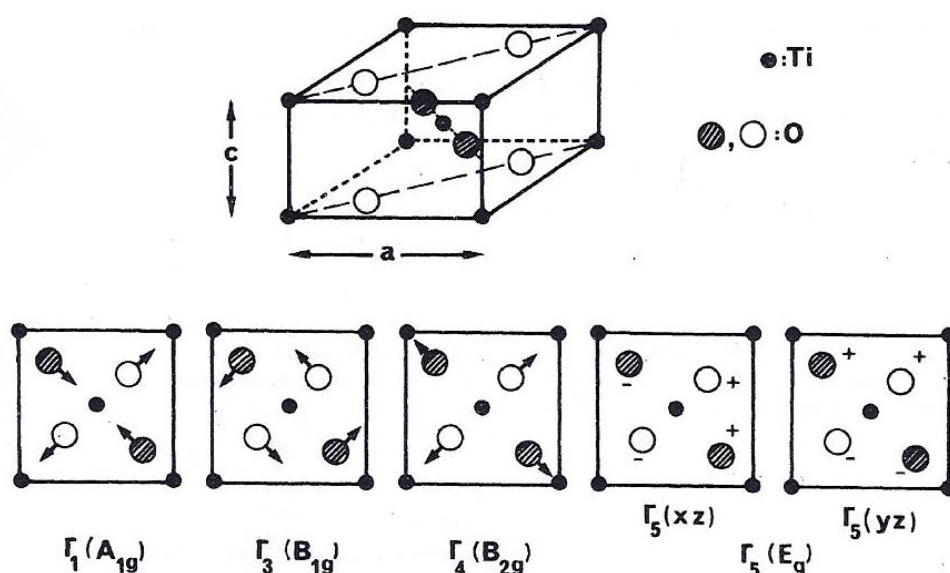


Figura 23. Modos de vibración de la estructura rutilo [35].

Puesto que el pico centrado en 632 cm^{-1} , asociado a vibraciones a lo largo del eje [110], es el que presenta mayor intensidad relativa, sugerimos que, en general, los nanohilos crecen a lo largo del plano (110). Este resultado concuerda con la literatura, según la cual el crecimiento de estructuras de SnO_2 a lo largo de dicho plano es el más común, debido a que es el que presenta menor energía superficial en la estructura de SnO_2 [36]. Teniendo en cuenta la baja temperatura de fusión del Sn ($232\text{ }^{\circ}\text{C}$), a medida que temperatura aumenta durante el tratamiento se forma vapor de Sn, que reacciona con el oxígeno presente en la atmósfera de crecimiento, formando SnO_2 . Puesto que la temperatura de fusión de SnO_2 ($1650\text{ }^{\circ}\text{C}$) se encuentra muy por encima de la temperatura del tratamiento ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$), se produce la solidificación de este material y la deposición sobre la superficie de la pastilla, que actúa simultáneamente como fuente y sustrato. Por tanto el mecanismo de crecimiento es pues un mecanismo vapor sólido (VS). Además, en el espectro Raman, muy cerca del modo 475 cm^{-1} , aparece un pico centrado en 495 cm^{-1} que puede atribuirse a desorden

superficial [34]. Por último, existen una serie de picos entre 972 y 1508 cm^{-1} , que no han sido descritos en la literatura. Probablemente, algunos puedan atribuirse a segundos órdenes de los modos anteriores.

6.3.- Caracterización óptica: Fotoluminiscencia

En cuanto a la caracterización óptica, los resultados de fotoluminiscencia (Figura 24) muestran una emisión de gran anchura que es debida, en realidad, a la existencia de dos bandas centradas en 561 nm (2.21 eV) y 633 nm (1.96 eV).

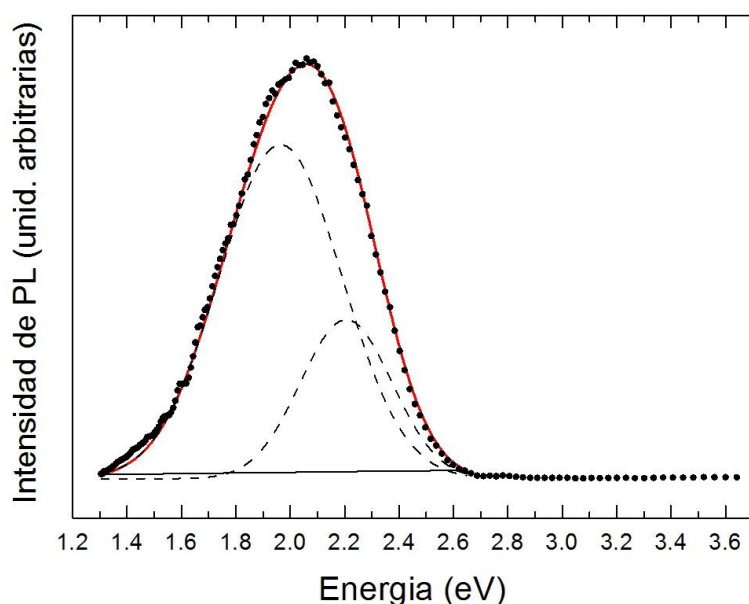


Figura 24. Espectro de PL de los nanohilos crecidos en el tratamiento Sn100. Los puntos corresponden a los datos experimentales, la línea continua al ajuste a gaussianas y las dos líneas discontinuas a las dos componentes resultantes de tal ajuste.

Según estudios de luminiscencia anteriores [11], se sabe que las vacantes de oxígeno presentes en la estructura de SnO_2 provocan la aparición de niveles donores poco profundos, situados a unos 0.15 eV del mínimo de la banda de conducción. Por otro lado, si la concentración de vacantes de oxígeno en la superficie es elevada, éstas pueden dar lugar a niveles adicionales dentro del *gap*. Puesto que en este trabajo se han crecido nanoestructuras, la contribución de la superficie a la emisión luminiscente puede ser importante. En el caso del SnO_2 , existen átomos de oxígeno en la superficie (110) que no están enlazados (*O bridging*) tal como muestra la Figura 25 (a). Estos se coordinan formando un ángulo de 100° con los átomos de Sn más próximos. Durante el crecimiento, estos átomos de oxígeno se pueden desprender de la estructura. Entonces, las vacantes superficiales así formadas crean un estado energético profundo, situado aproximadamente a 1.40 eV del máximo de la banda de valencia.

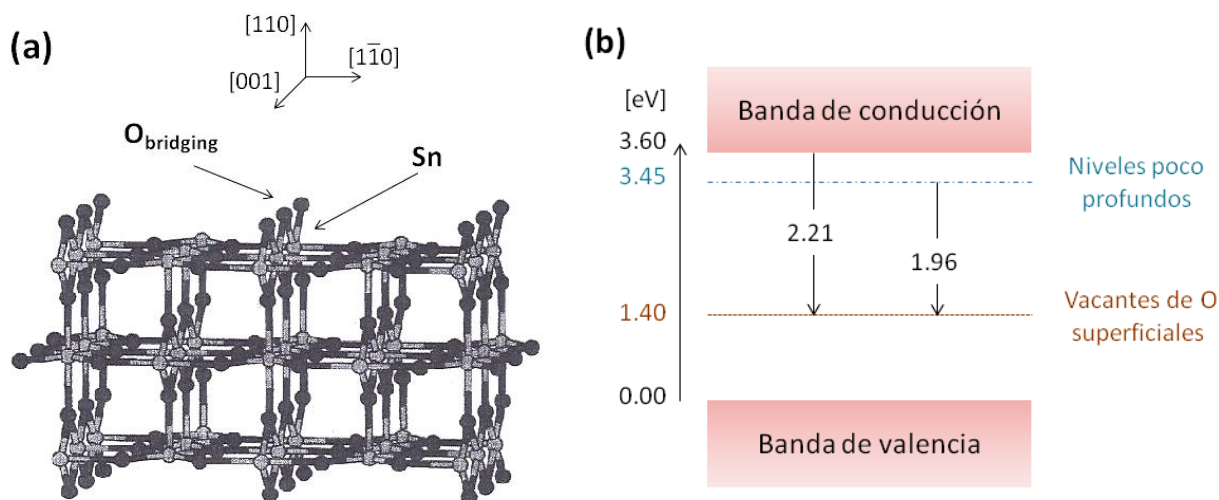


Figura 25. (a) Estructura cristalina del SnO_2 . (b) Transiciones debidas a las vacantes de O.

La emisión que tiene lugar a 561 nm (2.21 eV) es atribuida a transiciones entre la banda de conducción y el nivel provocado por las vacantes superficiales de oxígeno anteriores, mientras que la emisión 633 nm (1.96 eV) se atribuye transiciones entre los niveles asociados a ambos tipos de vacantes [11], como se esquematiza en la Figura 25 (b).

7. Dopado con Fe de micro y nanoestructuras de SnO_2

Con el fin de investigar la incorporación de Fe en SnO_2 , se realizaron varios tratamientos añadiendo pequeñas cantidades de polvo de Fe puro a polvo de Sn puro para formar las mezclas precursoras. Los tratamientos tuvieron lugar a diferentes condiciones de temperatura y tiempo, según muestra la Tabla 1. Entre todos los que se hicieron, se han elegido aquellos cuyos resultados son más relevantes. En concreto, se trata de los tres tratamientos denotados como Fe5_Sn95, Fe15_Sn85(900) y Fe15_Sn85(750).

7.1.- Estudio del tratamiento Fe5 Sn95

El primer tratamiento, cuya mezcla precursora contiene un 5% a.t. de polvo Fe puro, fue realizado en las mismas condiciones de síntesis que el tratamiento Sn100: 800°C durante 5 horas. En cuanto a la morfología, se obtuvieron estructuras similares a las de Fe85_Sn15 aunque las caras de los microcristales están peor definidas [Figura 26 (a)].

Los resultados de EDX, Raman y PL indican que estas estructuras corresponden a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No se observan cambios relevantes respecto a los resultados obtenidos en el

tratamiento Fe85_Sn15. En la Figura 26 (b) se muestra un espectro de EDX realizado sobre uno de los triángulos de la Figura 26 (a). A pesar de que la mezcla precursora contenía tan sólo un 5% a.t. de Fe, no se observa ninguna estructura de SnO₂ según las técnicas de caracterización anteriores. De estos resultados, se deduce que la difusión y, posterior oxidación, del Fe son mucho más rápidas que en el caso del Sn. Así pues, el Fe difunde a la superficie y se oxida, mientras que el Sn queda por debajo.

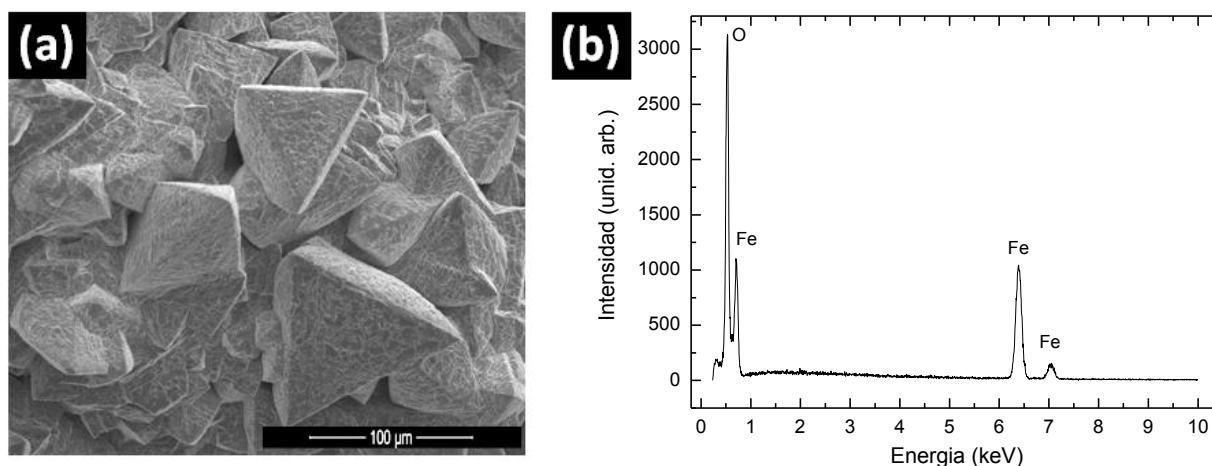


Figura 26. (a) Imagen de SEM del tratamiento Fe5_Sn95. (b) Espectro de EDX de la imagen mostrada en (a).

7.2.- Estudio del tratamiento Fe15 Sn85(900)

En este tratamiento se partió de 15% a.t. de polvo de Fe puro. Se aumentó la temperatura a 900 °C para favorecer la difusión del Sn. Además, se depositó sobre la pastilla una pequeña cantidad de polvo de Sn puro, cubriendo prácticamente toda su superficie. Se obtuvieron estructuras con dos morfologías distintas. Por un lado, en la zona de la pastilla donde se había añadido previamente polvo de Sn, se formaron nanohilos de SnO₂ - similares a los del tratamiento Sn100 aunque en menor densidad - sobre una estructura granular de hematite (Figura 27). Por tanto, el añadir a la pastilla una pequeña cantidad de Sn es clave para la obtención de nanoestructuras. Sus diámetros están comprendidos entre 100 nm y 2 µm y sus longitudes miden 500 µm, aproximadamente.

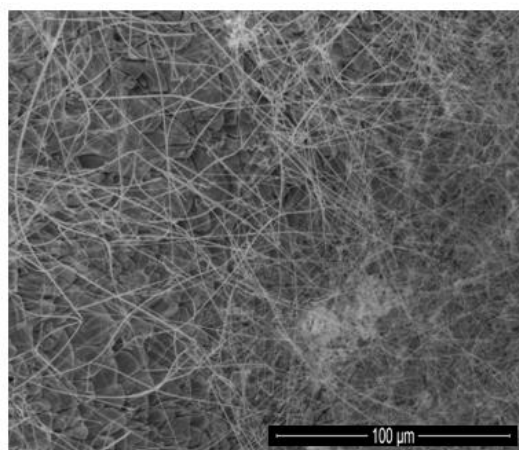


Figura 27. Imagen de SEM de los nanohilos crecidos en el tratamiento Fe15_Sn85(900).

Por otro lado, en la zona de la pastilla en la cual no se añadió polvo de Sn crecieron, ocasionalmente, microestructuras de SnO_2 con formas poligonales, también sobre granos de hematite. Presentan diámetros comprendidos entre 1 y 10 μm , más anchos que los nanohilos anteriores. Además sus longitudes no superan las 200 μm . Un ejemplo de estas microestructuras se muestra en la Figura 28 (a). Las imágenes (b) (c) y (d) son mapas composicionales (EDX) de Fe, O y Sn, respectivamente. En ellos se puede observar que la microestructura está formada por SnO_2 , mientras que la estructura granular es $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

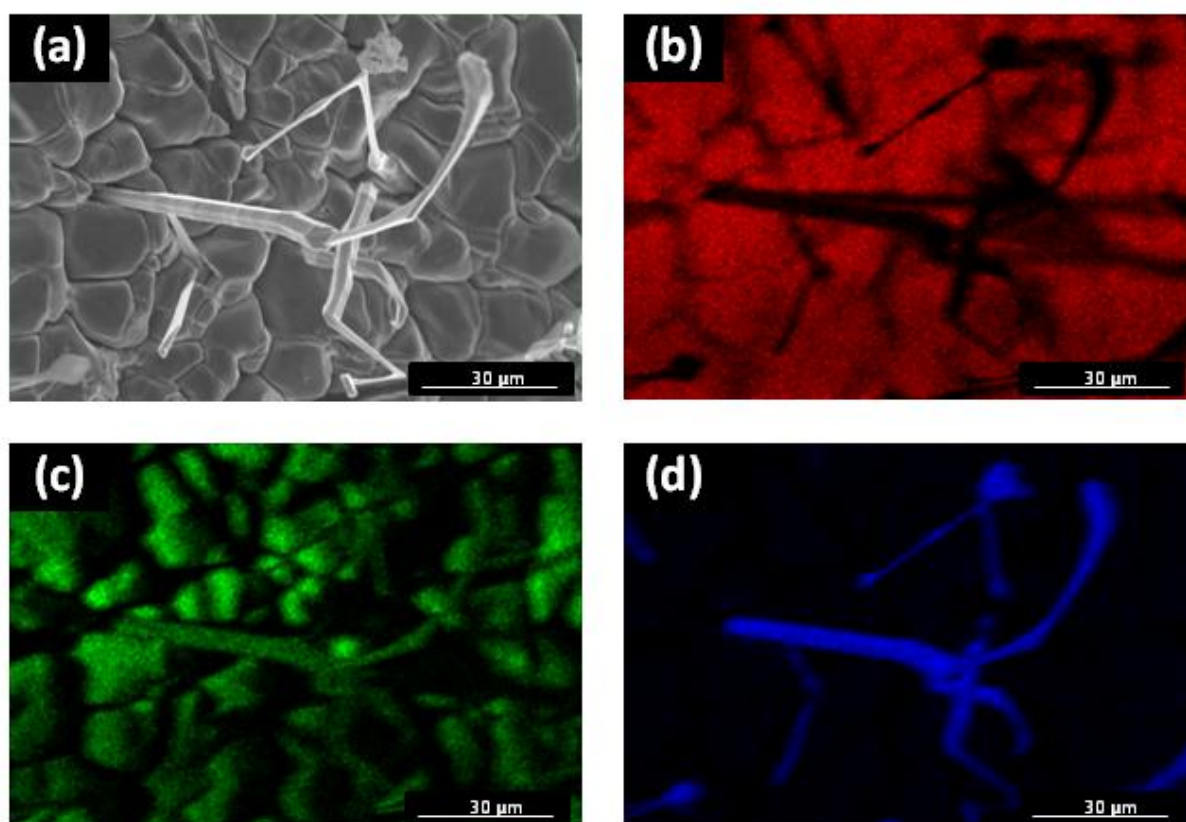


Figura 28. (a) Imagen de SEM de una microestructura obtenida en el tratamiento Fe15_Sn85(900). (b), (c y (d) Mapas composicionales de Fe, O y Sn, respectivamente.

En lo que se refiere a la caracterización estructural, las medidas de EDX y Raman revelan que tanto los nanohilos como las microestructuras están formados por SnO_2 , no detectándose la presencia de Fe. Un espectro Raman correspondiente a estas últimas se compara con los nanohilos obtenidos en el tratamiento Sn100 en la Figura 29 (a). Se puede observar que en ambos espectros las posiciones de los picos son similares. Sin embargo, en el caso de las microestructuras los picos son algo más estrechos. Esto puede ser debido a que en el tratamiento Sn100 el espectro corresponde a un conjunto de nanohilos,

promediándose la señal Raman, mientras que en el caso del tratamiento Fe15Sn85(900) el espectro corresponde a una única microestructura. En la Figura 29 (b) se ha representado el espectro Raman de la estructura granular que aparece sobre la muestra. Todos los picos corresponden a modos de vibración del α -Fe₂O₃, discutidos en apartados anteriores, salvo el pico de 321 cm⁻¹, atribuido al Fe₃O₄.

Según estos resultados, la pastilla obtenida está formada por la estructura estratificada discutida en el tratamiento Fe100: en primer lugar se encuentran los nanohilos y las microestructuras, por debajo aparece una capa granular de α -Fe₂O₃, después una capa de Fe₃O₄ y, por último, se encuentra la mezcla precursora formada por polvo de Fe y Sn. Los nanohilos de SnO₂ parecen crecer a partir del polvo de Sn depositado sobre la superficie de la pastilla, más que a partir del contenido en la mezcla precursora. Este último parece involucrado en la formación de las microestructuras en otras zonas de la pastilla, posiblemente a través de su difusión a través de las fronteras de grano y posterior oxidación.

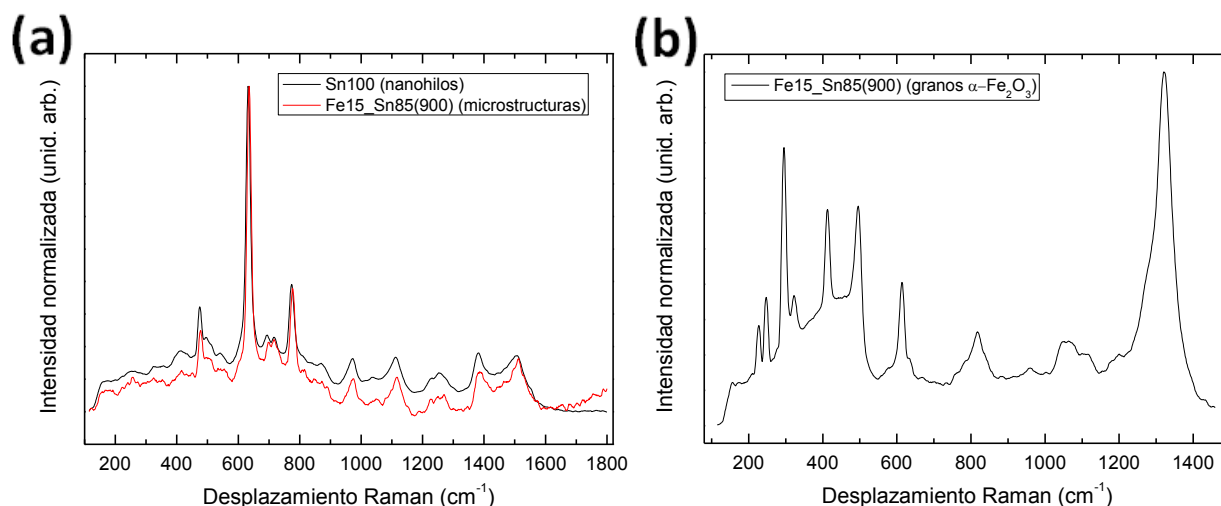


Figura 29. (a) Comparación de los espectros Raman de los nanohilos crecidos en el tratamiento Sn100 y las microestructuras obtenidas en el tratamiento Fe15_Sn85(900). (b) Espectro Raman de los granos de hematite de este último tratamiento.

Las técnicas de caracterización utilizadas no revelan la incorporación efectiva de Fe a los nanohilos de SnO₂. Esto quiere decir que tal incorporación no tuvo lugar o que la concentración de Fe en las nanoestructuras está por debajo del límite de detección del EDX. Como se comentó en la Introducción de esta memoria, la incorporación de Fe altera notablemente las propiedades magnéticas del SnO₂. Por otra parte, las medidas de imanación en función de la temperatura, curvas M(T), son órdenes de magnitud más

sensibles que el EDX en lo que refiere a la detección de impurezas magnéticas en óxidos. Por estos motivos, se realizaron medidas magnéticas en los nanohilos obtenidos en este tratamiento. Las curvas $M(T)$ obtenidas en las configuraciones ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooling) se muestran en la Figura 30. En el primer caso se enfría la muestra desde temperatura ambiente hasta 5 K, se aplica un campo de 1000 Oe y se mide la imanación en función de la temperatura. En el segundo caso, el procedimiento es análogo pero la muestra se enfría con un campo aplicado, también de 1000 Oe. Las dos curvas, ZFC y FC, muestran la existencia de una transición magnética a 133 K aproximadamente.

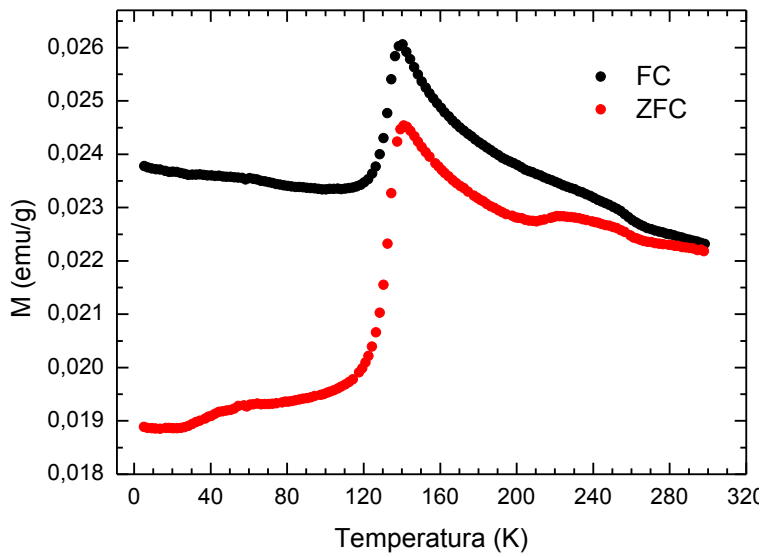


Figura 30. Curvas de imanación ZFC y FC de los nanohilos obtenidos en el tratamiento Fe15_Sn85 (900).

Con objeto de profundizar en el estudio de las propiedades magnéticas de estas nanoestructuras, se midió el ciclo de histéresis de los nanohilos a 5 K (Figura 31). Los resultados indican que el material presenta un comportamiento ferromagnético con $H_c = 245$ Oe y $M_s = 0.038$ emu/gr.

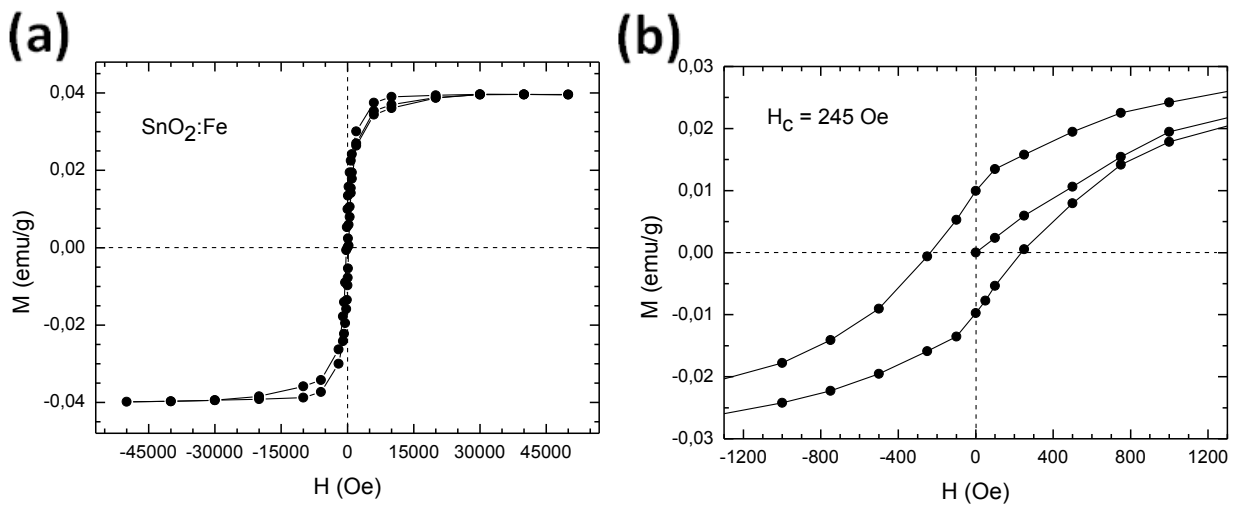


Figura 31. (a) Ciclo de histéresis de las estructuras crecidas en Fe15_Sn85(900). (b) Detalle zona central de (a).

En el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se produce una transición magnética a la temperatura de Morin $T_M = 263$ K en material masivo. El material pasa de ser antiferromagnético (AF) a mostrar un magnetismo débil debido a un ligero desalineamiento de las dos subredes de espines antiparalelos (*spin canting*). No obstante, las propiedades magnéticas de un material, tales como la imanación de saturación (M_s), campo coercitivo (H_c) y temperaturas de transición, dependen con frecuencia de sus dimensiones. En concreto, T_M puede disminuir alcanzando valores de 120 K [37] ó 125 K [38] para nanohilos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Tal comportamiento se puede deber a una descompensación de los espines superficiales [38], cuya concentración es mucho mayor en nanoestructuras que en el material masivo debido a la mayor relación superficie-volumen de las primeras. Ni los valores de M_s ni las temperaturas de transición observadas en este trabajo corresponden a las del hematite, ya sea masivo o en forma de nanohilos. Otros óxidos de hierro con propiedades magnéticas como el Fe_3O_4 (magnetita) y el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) presentan valores de M_s mucho más elevados que los medidos en nuestro caso. Por otra parte, el SnO_2 es un material diamagnético. Sin embargo, se ha observado ferromagnetismo en nanoestructuras y láminas delgadas de este óxido, habiéndose atribuido este comportamiento magnético tanto a vacantes de O como a vacantes de Sn [39, 40]. Para determinar el origen del magnetismo de nuestros nanohilos, se realizaron medidas $M(T)$ en nanohilos de SnO_2 puros (sin Fe añadido al precursor). Incluso a 5 K, un instrumento tan sensible como el SQUID no detectó señal de imanación alguna. Por consiguiente, nuestras medidas parecen indicar que la incorporación de Fe a los nanohilos de SnO_2 es responsable del comportamiento magnético observado. Esto indicaría que el Fe se incorpora como dopante al SnO_2 en una concentración por debajo del límite de detección de EDX pero claramente detectable mediante magnetometría SQUID.

7.3.- Estudio del tratamiento Fe15 Sn85(750)

En este tratamiento se partió de la misma mezcla que en el anterior pero se modificaron las condiciones de síntesis: 750 °C durante 10 horas. Las imágenes de SEM obtenidas después del tratamiento muestran que la pastilla estaba formada por una corteza granular de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con amplias grietas en las cuales crecen una relativamente alta cantidad de estructuras cuya morfología es completamente distinta de la observada en cualquiera de los tratamientos anteriores. Por un lado, se obtuvieron estructuras formadas por un tronco

rugoso, de sección más o menos circular, con diámetros comprendidos entre 1.5 y 6 μm . Estos troncos terminan en cabezas poliédricas o esféricas. Las diferencias en las formas geométricas de la cabeza pueden deberse a las distintas temperaturas alcanzadas en cada caso; en las esféricas el material de la punta parece haberse fundido y enfriado sin tiempo a desarrollar un cristal con caras bien definidas, como sí ocurre en el segundo caso. La Figura 32 muestra este primer tipo de heteroestructuras.

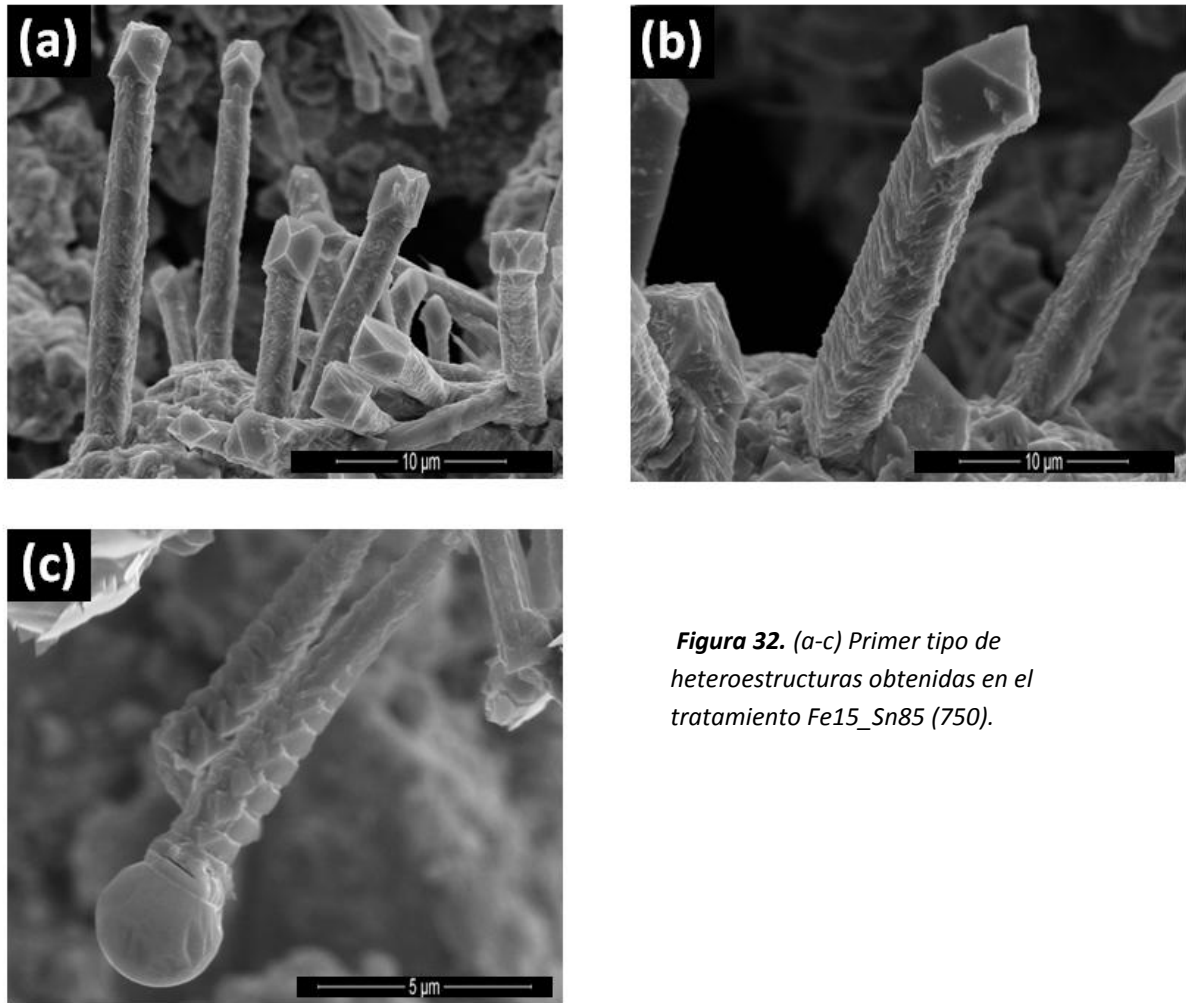


Figura 32. (a-c) Primer tipo de heteroestructuras obtenidas en el tratamiento Fe15_Sn85 (750).

En la Figura 33 (a) se muestra la morfología de un segundo tipo de estructuras obtenidas en el mismo tratamiento. Se trata de estructuras columnares de forma más irregular que normalmente aparecen en grupos. Sus diámetros oscilan entre 5 y 10 μm y su longitud media es de 20 μm . Presentan, además, cristales más pequeños adheridos, tal y como se puede observar en la Figura 33 (b).

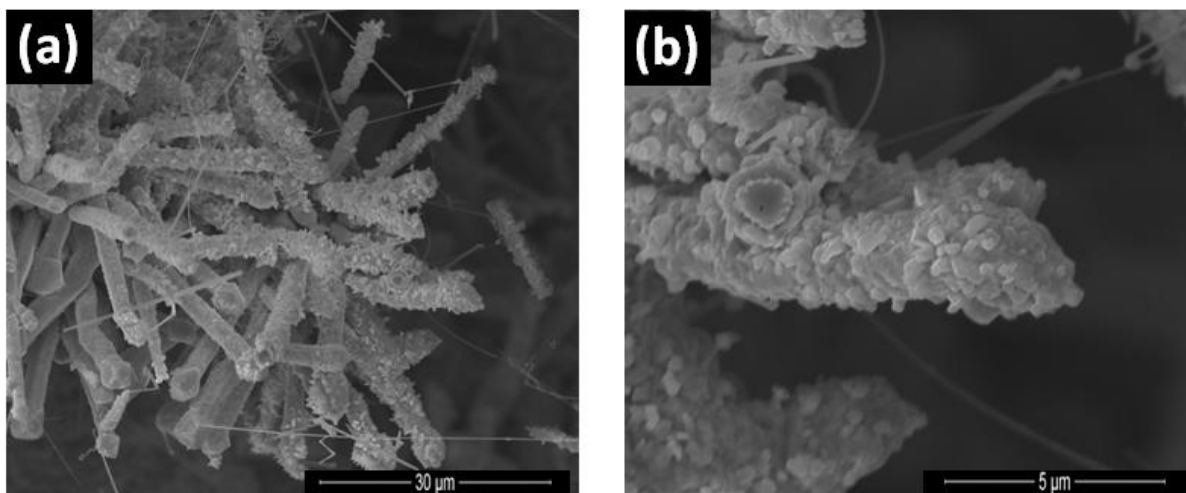


Figura 33. (a) y (b) Segundo tipo de heteroestructuras obtenidas en el tratamiento Fe15_Sn85 (750).

El análisis de EDX realizado sobre las estructuras compuestas por cabeza y tronco revelan la presencia de Fe y Sn en ambas partes, pero en concentraciones muy distintas. Los troncos están formados mayoritariamente por Fe_2O_3 y contienen una pequeña cantidad de Sn. Esta cantidad de Sn no es uniforme a lo largo del mismo, sino que aumenta desde su base hacia la cabeza. La cuantificación estima que la concentración de Sn en la base es ~ 0.3 % at. mientras que en zonas próximas a la cabeza es 0.5 % at. Un espectro de EDX realizado en esta última parte se muestra en la Figura 34. En su interior se muestra un detalle de los picos correspondientes al Sn.

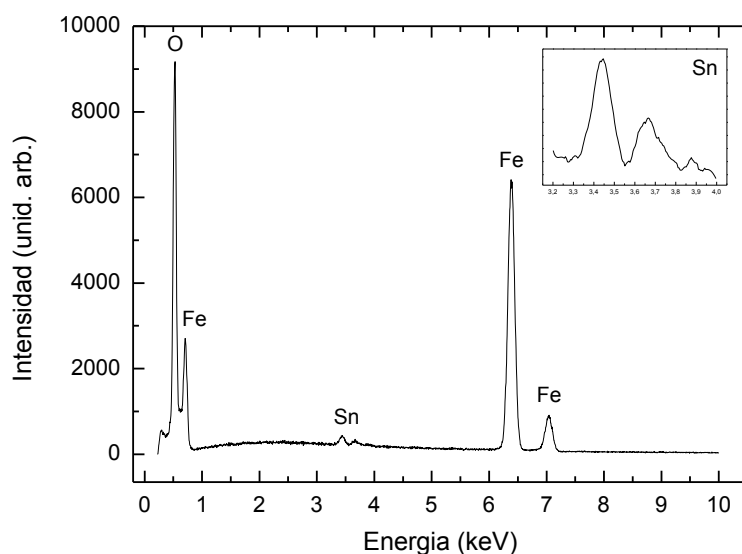


Figura 34. Espectro de EDX representativo del tronco del primer tipo de heteroestructuras obtenidas en el tratamiento Fe15_Sn85 (750). Interior: detalle de los picos de Sn.

Por su parte, las cabezas están formadas por SnO_2 con una pequeña cantidad de Fe, aproximadamente, un 1% at. En la Figura 35 se puede observar los mapas composicionales

de Fe, O y Sn de un conjunto de estas heteroestructuras. Obsérvese el contraste complementario de las imágenes de Fe y Sn.

Las morfologías obtenidas sugieren que estas heteroestructuras pueden haber crecido, al menos inicialmente, mediante un mecanismo (VLS) actuando el Sn como catalizador debido a su bajísimo punto de fusión. Es de reseñar que el diseño de nano y microestructuras $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ es un tema de investigación muy reciente y de enorme interés debido a sus potenciales aplicaciones en áreas tan diversas como química analítica [41] o baterías de Li [42].

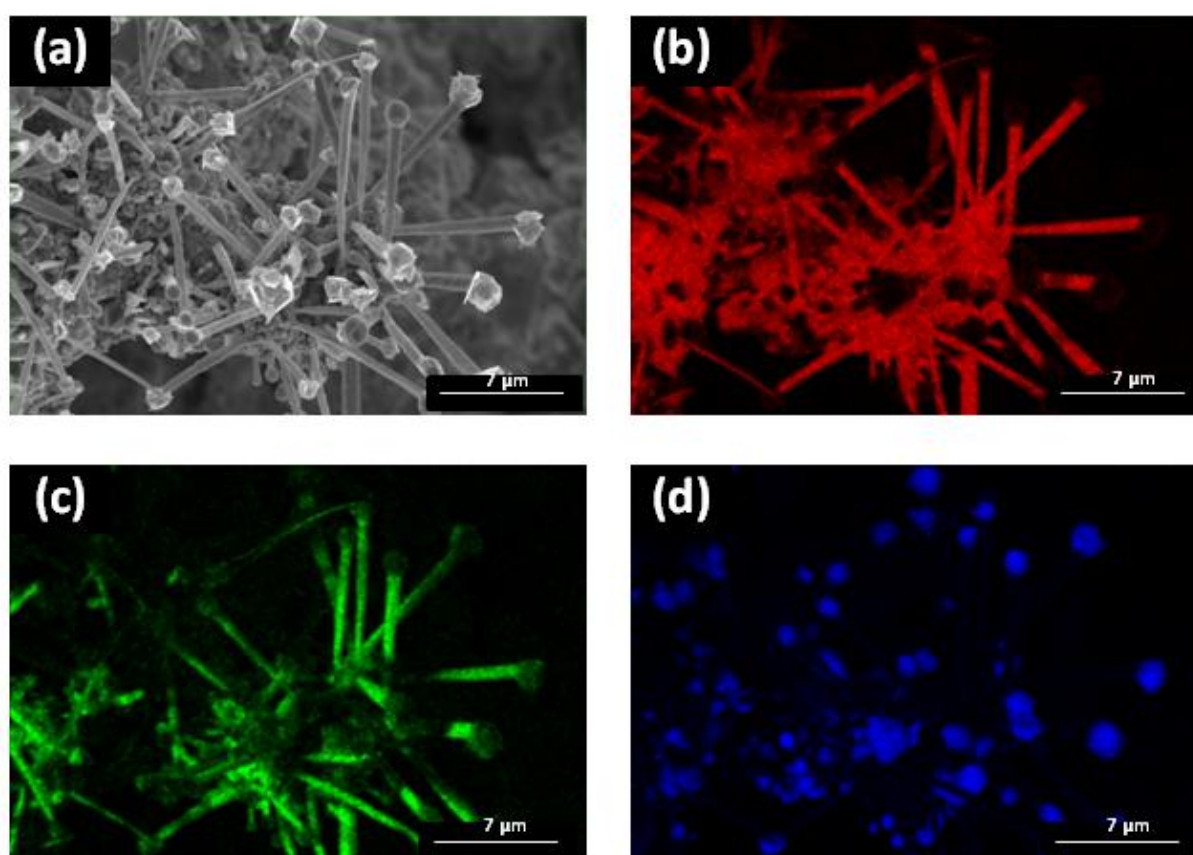


Figura 35. (a) Imagen de SEM del primer tipo de heteroestructuras obtenidas en el tratamiento Fe15_Sn85(750). (b), (c) y (d) Mapas composicionales de Fe, O y Sn, respectivamente.

En cuanto al segundo tipo de estructuras obtenidas (Figura 33), las medidas de EDX indican que están formadas por SnO_2 puro. Este resultado lo corroboran los espectros Raman realizados sobre las mismas, que no presentan diferencias respecto a los espectros de SnO_2 mostrados en apartado 6. El espectro de fotoluminiscencia correspondiente muestra dos bandas centradas en posiciones similares a las de SnO_2 . En concreto están

centradas en 549 nm (2.26 eV) y 639 nm (1.94 eV) [Figura 36 (a)]. Si comparamos este espectro con el de SnO₂ mostrado en la Figura 36 (b), observamos un ligero desplazamiento del máximo hacia longitudes de onda mayores. Esto se debe a que la contribución de la banda 639 nm es mayor en el caso de este tratamiento.

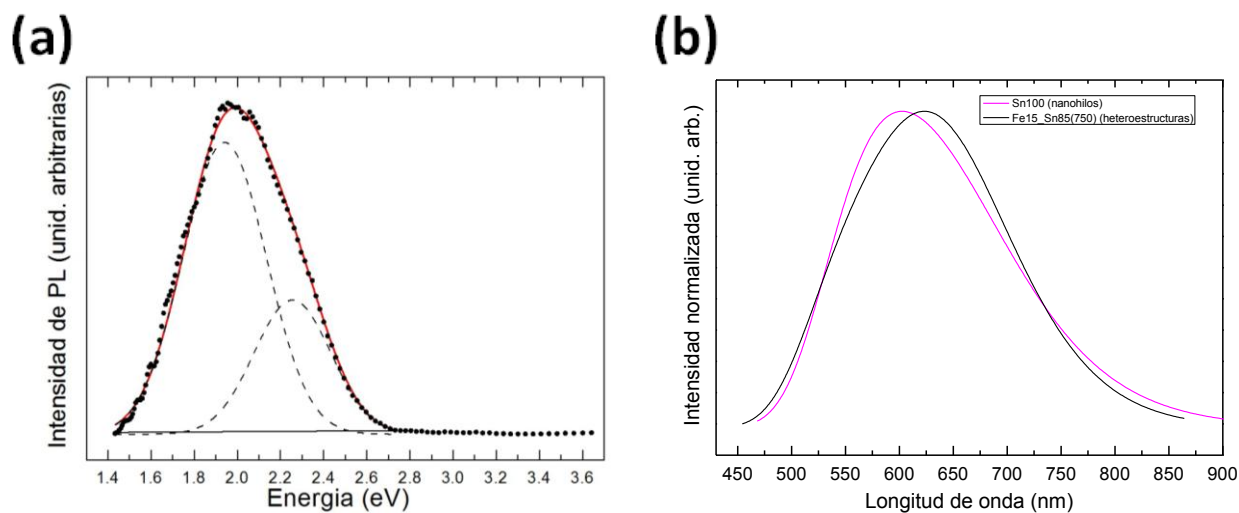


Figura 36. (a) Espectro de PL de las estructuras de SnO₂ obtenidas en el tratamiento Fe15_Sn85 (750). La línea de puntos corresponde a los datos experimentales, la línea continua al ajuste gaussiano y las dos líneas discontinuas a las componentes obtenidas a partir de éste. (b) Comparación de (a) con el espectro de los nanohilos obtenidos en el tratamiento Sn100.

8. Conclusiones

- Se han obtenido nanocintas y nanohilos de α -Fe₂O₃ a partir de la oxidación térmica de Fe puro. Dichas nanoestructuras crecen mediante un mecanismo de difusión. La caracterización estructural (XRD, Raman) revela que la estructura de la pastilla está formada por cuatro capas. La secuencia de estas capas desde la más superficial hasta la más profunda es: nanoestructuras de α -Fe₂O₃, capa granular de α -Fe₂O₃, capa granular con Fe₃O₄ y capa de Fe sin oxidar.
- En cuanto al estudio de la incorporación de Sn en α -Fe₂O₃, se observa un notable incremento en la densidad de nanohilos de hematite obtenidos al aumentar la cantidad de SnO₂ en aquellos tratamientos cuya mezcla precursora está formada por polvo de Fe y polvo de dióxido de estaño. Dichas nanoestructuras son, además, más largas y delgadas. Por tanto, el SnO₂ modifica la cinética de oxidación del Fe y su difusión.

- Los estudios de EDX, Raman, XRD y PL indican que las estructuras anteriores son de α - Fe_2O_3 puro. No ha sido posible evidenciar la incorporación de Sn a las nanoestructuras de hematite con las técnicas de caracterización utilizadas. De hecho, la difusión del Fe y su oxidación es muy rápida, no detectándose Sn salvo en algunas grietas abiertas en la pastilla tras el tratamiento térmico.
 - Según las medidas Raman en profundidad, la concentración de magnetita aumenta al aumentar la profundidad. Este resultado apoya el modelo de crecimiento por capas mencionado anteriormente.
 - A medida que aumenta la cantidad de SnO_2 , aumenta la intensidad relativa del modo 321 cm^{-1} atribuido a la magnetita. Este resultado es corroborado por las medidas de XRD.
- Al aumentar la temperatura de tratamiento de 710 a 900 °C, crecen microcristales de α - Fe_2O_3 puro cuya morfología es similar a la de algunas estructuras fractales. Tampoco se detecta la presencia de Sn mediante EDX en dichos cristales. Sin embargo, aparecen microestructuras de SnO_2 recubiertas de nanotubos huecos de sección cuadrangular. Esta morfología no se ha observado en otras muestras.
- Se han obtenido una gran densidad de nanohilos de SnO_2 de alta calidad cristalina a partir de la oxidación térmica de Sn puro.
- En el tratamiento cuya mezcla precursora está formada por 15% a.t. de Fe puro y 85% a.t. de Sn puro, realizado a 900 °C durante 6 h, se obtuvieron nanohilos de SnO_2 dopados con Fe, tal y como revelan las medidas de magnetometría SQUID. La cantidad de Fe incorporado está por debajo del límite de detección del EDX.
- A partir de la misma mezcla precursora, pero empleando diferentes condiciones de síntesis (750 °C, 10 h), crecen estructuras con nuevas morfologías. Por un lado, se obtuvieron heteroestructuras columnares con cuerpo de hematite dopado con Sn terminadas en un microcristal de SnO_2 dopado con Fe, según indican los análisis de EDX. Por otro lado, se obtuvieron estructuras columnares de SnO_2 recubiertas por cristales de menor tamaño del mismo óxido.

9. Referencias

- [1] A. A. Akl, Appl. Surf. Sci. **233**, 307 (2004).
- [2] B. S. Zou and V. Volkov, J. Phys. Chem. Solids **261**, 2757 (2000).
- [3] B. S. Zou, W. Huang, M. Y. Han, S. Li. X. Wu et al. J. Phys. Chem. Solids **58**, 1315 (1997).
- [4] A. Kay, I. Cesar, and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc. **128**, 15714 (2006).
- [5] L. Huo, W. Li, L. Lu, H. Cui, S. Xi, J. Wang et al. Chem. Mater. **12**, 790 (2000).
- [6] Y. W. Zhu, T. Yu, C. H. Sow, Y.J. Liu. A.T. Wee et al. Appl. Phys. Lett. **87**, 023103 (2005).
- [7] Z. Fan, X. Wen, S. Yang, and J. G. Lu, Appl. Phys. Lett. **87**, 013113 (2005).
- [8] X. Yu, C. Cao and X. An, Chem. Mater. **20**, 1936 (2008).
- [9] T. Ohmori, H. Takahashi, H. Mametsuka, and E. Suzuki, Phys. Chem. Chem. Phys. **2**, 359 (2000).
- [10] A. K. Gupta and M. Gupta, Biomaterials **26**, 3995 (2005).
- [11] J.D. Prades, J. Arbiol, A. Cirera and J. R. Morante, Sens. Actuators B, Chem. **126**, 6 (2007).
- [12] W. Göpel and K. D. Schierbaum, Sens. Actuators B, Chem. **26**, 1 (1995).
- [13] G. Sverveglieri, Sens. Actuators B, Chem. **23**, 103 (1995).
- [14] J. F. Wagner, Science **300**, 1245 (2003).
- [15] R. E. Presley, C. L. Munsee, C. H. Park, D. Hong et al. J. Phys. D **37**, 2810 (2004).
- [16] M. J. Muller y M. E. Warwick, J. Catal. **29**, 441 (1973).
- [17] Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, Y. Li, Nanoletters **11**, 2119 (2011).
- [18] J. S. Jang, J. Lee, H. Ye, F. R. F. Fan, A. J. Bard, J. Phys. Chem. C **113**, 6719 (2009).
- [19] J. J. Beltrán. L. C. Sánchez. J. Osorio et al. J. Mater. Sci. **45**, 5002 (2010).
- [20] C. Díaz-Guerra, L. Pérez, J. Piqueras and M. F. Chioncel, J. Appl. Phys. **106**, 104302 (2009).
- [21] M. Gaudon, N. Pailhé, J. Majimel, A. Wattiaux et al. J. Solid State Chem. **183**, 2101 (2010).
- [22] D. Maestre, A. Cremades and J. Piqueras, J. Appl. Phys. **97**, 044316 (2005)
- [23] G. Gouadec and P. Colomban, P. Crys. Grow. Char. Mater. **53**, 1 (2007).
- [24] U. P. Deshpande, T. Shripathi, D. Jain, A. V. Narlikar et al. J. Appl. Phys. **101**, 064304 (2007).
- [25] D. Bersani, P. P. Lottici and A. Montenero, J. Raman Spectrosc. **30**, 355 (1999).
- [26] O. N. Shebanova and P. Lazor, J. Solid State Chem. **174**, 424 (2003).

- [27] S. P. S. Porto and R. S. Krishnan, J. Chem. Phys. **47**, 3 (1967).
- [28] M. F. Chioncel, C. Díaz-Guerra and J. Piqueras, J. Appl. Phys. **104**, 124311 (2008).
- [29] N. J. Cherepy, D. B. Liston, J. A. Lovejoy et al. J. Phys. Chem. B **102**, 770 (1998).
- [30] L. Yuan, Y. Wang, R. Cai, Q. Jiang et al. Mater. Sci. Engineering B **177**, 327 (2012).
- [31] L. Chen, X. Yang, J. Chen, J. Liu et al. Inorg. Chem. **49**, 8419 (2010).
- [32] S. Shim and T. S. Duffy, American Mineralogist **87**, 318 (2001).
- [33] X. Mathew and J. P. Enriquez, J. Appl. Phys. **100**, 073907 (2006).
- [34] A. Dièguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà and J. R. Morante, J. Appl. Phys. **90**, 1550 (2001).
- [35] P. Merle, J. Pascual, J. Camassel and H. Mathieu, Phys. Rev. B **21**, 1617 (1980).
- [36] J. Oviedo and M.J. Gillan, Surf. Sci **463**, 93 (2000).
- [37] Y. Y. Yu, X. F. Rui, Y. Y. Fu and H. Zhang, Chem. Phys. Lett. **410**, 36 (2005).
- [38] C. H. Kim, H. J. Chun, D. S. Kim, S. Y. Kim et al. Appl. Phys. Lett. **89**, 223103 (2006).
- [39] G. GopalKhan, S. Ghosh, and K. Mandal, J. Solid State Chem. **186**, 278 (2012).
- [40] A. Espinosa, N. Sánchez, J. Sánchez-Marcos, A. de Andrés, and M.C. Muñoz, J. Phys. Chem. C **115**, 24054 (2011).
- [41] Jin Lu, Dawei Qi, Chunhui Deng,* Xiangmin Zhang and Pengyuan Yang, Nanoscale **2**, 1892 (2010).
- [42] W. W. Zhou, C. W. Cheng, J. P. Liu, Y.Y. Tay, J. Jiang, X.T. Jia, J. X. Zhang, H. Gong, H. H. Hng, T. Yu, and H. J. Fan, Adv. Funct. Mater. **21**, 2439 (2011).